NGUYỄN DUY ÁI, NGUYỄN TINH DUNG
TRẦN THÀNH HUẾ, TRẦN QUỐC SƠN
NGUYỄN VĂN TÒNG

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHỌN LỌC
của HÓA HỌC

TẬP HAI

(Tái bản lần thứ tư)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 10008 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

LỜI NÓI ĐẦU

Các kì thi Olimpic quốc gia và quốc tế về hóa học ngày càng được nhiều nước quan tâm. Sở dĩ như vậy vì chúng kích thích việc cải tiến nội dung và phương pháp dạy và học hóa học ở trường phổ thông trung học theo hướng tiếp cận với hóa học hiện đại, đồng thời tạo điều kiện phát hiện và bồi dưỡng những tài năng trẻ về hóa học.

Ở nước ta, năm 1993, lần đầu tiên khoa Hóa học trường Đại học Sư phạm Hà Nội 1 đứng ra tổ chức kì thi học sinh giỏi với sự tham gia của nhiều tỉnh, thành phố và từ năm 1994, hằng năm Bộ Giáo dục và đào tạo đều tổ chức thi học sinh giỏi toàn quốc về môn hóa học.

Trên bình diện quốc tế, lần đầu tiên, Việt Nam cử đội tuyển tham dự kì thi Olimpic quốc tế về hóa học lần thứ 28 tổ chức tại LB Nga năm 1996, tiếp theo đến kì thi lần thứ 29 tại Canada, lần thứ 30 tại Oxtrâylia, lần thứ 31 tại Thái Lan và lần thứ 32 tại Đan Mạch. Cả năm lần, đội tuyển Việt Nam đều đạt kết quả đáng phấn khởi, lần gần đây nhất đã giành được Huy chương vàng.

Hiện nay, ngoài tài liệu giáo khoa chuyên hóa học, hầu như chưa có tài liệu nào bằng tiếng Việt dùng để bồi dưỡng một cách hệ thống học sinh giỏi hóa học. Để góp phần khắc phục sự khó khăn đó, một nhóm cán bộ giảng dạy khoa Hóa học trường Đại học Sư phạm Hà Nội biên soạn cuốn "*Một số vấn đề chọn lọc của hóa học*" nhằm cung cấp một số kiến thức cần thiết cho việc bồi dưỡng học sinh tham dự các kì thi Olimpic hóa học quốc gia và quốc tế.

Sách gồm 27 chương, phân thành 4 tập :

Tập 1 (các chương 1 – 7) trình bày những kiến thức về cấu tạo chất và một số phương pháp phổ dùng trong hóa học, cùng những kiến thức về nguyên tố hóa học.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 3 - 0000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Tập 2 (các chương 8 - 15) đề cập đến một số vấn đề về phản ứng hóa học và về hóa học hữu cơ.

Tập 3 (các chương 16 - 24) giới thiệu mấy vấn đề quan trọng của hóa sinh học, hóa phân tích và về thực hành hóa học.

Tập 4 (các chương 25 - 27) bao gồm các bài tập tổng hợp về hóa học.

Các tác giả được phân công như sau :

Nguyễn Duy Ái : các chương 1, 5, 6, 7 và 23.

Nguyễn Tinh Dung : các chương 9, 20, 21 và 22.

Trần Thành Huế : các chương 2, 3 và 8.

Trần Quốc Sơn : các chương 10, 11, 12, 13, 14, 15 và 18.

Nguyễn Văn Tòng : các chương 4, 16, 17 và 24.

Ngoài ra, Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung và Trần Thành Huế cùng biên soạn các chương 25, 26 ; Trần Quốc Sơn và Nguyễn Văn Tòng cùng biên soạn các chương 19, 27.

Cuốn sách này là tài liệu cần thiết cho giáo viên và học sinh các lớp chuyên hóa học. Đó cũng là tài liệu tham khảo cho giáo viên hóa học các trường phổ thông trung học, sinh viên Đại học sư phạm và Cao đẳng sư phạm, học sinh giỏi thuộc chuyên ban khoa học tự nhiên... và tất cả những ai quan tâm đến việc dạy và học môn hóa học ở bậc phổ thông trung học hiện nay.

Sách đề cập đến nhiều vấn đề, lại được biên soạn lần đầu bởi một nhóm tác giả với thời gian rất hạn chế, nên không tránh khỏi thiếu sót. Các tác giả chân thành cảm ơn những ý kiến nhận xét của bạn đọc.

Các tác giả

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Chương 8

ĐẠI CƯƠNG VỀ LÍ THUYẾT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

§8-1. NHIỆT ĐỘNG LỰC HÓA HỌC

Vấn đề trung tâm của Nhiệt động lực Hóa học là mối quan hệ giữa năng lượng và các quá trình hóa học, vật lí. Cơ sở của Nhiệt động lực Hóa học là ba nguyên lí. Nội dung của các nguyên lí này là những quy luật chung nhất được khái quát từ thực tiễn. Do đó không đặt vấn đề chứng minh nguyên lí mà chỉ vận dụng nguyên lí.

I - NGUYÊN LÍ I. NHIỆT HÓA HỌC

1. Nguyên lí I

a) Có một số cách khác nhau phát biểu nguyên lí I.

+) Ta có thể phát biểu như sau :

Năng lượng không tự sinh ra, không tự biến mất mà chỉ biến đổi từ dạng này sang dạng khác.

Đó là cách phát biểu theo *định luật bảo toàn năng lượng*.

+) Cũng có thể phát biểu nguyên lí I dưới dạng biểu thức định lượng sau đây :

$$dU = \delta Q - \delta A \qquad (8.1a)$$

Hay

$$\Delta U = Q - A \qquad (8.2)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong đó U là hàm nội năng ; dU là lượng vô cùng nhỏ của U còn ΔU là biến thiên nội năng của hệ trong một quá trình biến đổi.

Q là nhiệt kèm theo quá trình trên ; δQ là lượng vô cùng nhỏ của Q.

A là công kèm theo quá trình trên mà hệ trải qua ; δA là lượng vô cùng nhỏ của A.

Thông thường quá trình chỉ kèm theo công giãn nở

$$\delta A = P.dV \qquad (8.3)$$

P là áp suất ngoài tác dụng lên hệ

V là thể tích hệ.

Đưa (8.3) vào (8.1a), ta có

$$dU = \delta Q - PdV \qquad (8.1b)$$

Có một số trường hợp, kèm theo quá trình, ngoài công giãn nở còn có công có ích δA' thì (8.3) có dạng

$$\delta A = P.dV + \delta A'$$

b) Hàm entanpi :

Nếu quá trình xảy ra *đẳng áp* (P = const) thì (8.1b) được biến đổi thành

$$dU = \delta Q - d(PV)$$

sau đó : $\delta Q = d(U + PV)$ (8.3)

Vậy : $H = U + PV$ (8.4)

H được gọi là hàm *entanpi*.

Người ta thường nói : *nguyên lí I đưa ra hai hàm trạng thái là nội năng U và entanpi H.*

2. Nhiệt hóa học :

a) Định luật Hexơ : Năm 1840, viện sĩ Nga là Hecman Ivanôvich Hexơ (H.I. Hess, 1802 - 1850) đã công bố định luật sau đây được phát hiện ra nhờ thực nghiệm :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái của các chất đầu và cuối, không phụ thuộc vào cách thực hiện phản ứng.

b) Từ nguyên lí I :

Từ (8.1b), khi quá trình xảy ra đẳng tích, V = const, ta có đối với một quá trình :

$$\Delta U = Q_v \qquad (8.5)$$

Khi quá trình xảy ra đẳng áp, P = const, kết hợp (8.3) và (8.4) ta dễ dàng thấy

$$\Delta H_p = Q_p \qquad (8.6)$$

Vì U, H là các hàm trạng thái nên ΔU hoặc ΔH không phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái chất đầu, chất cuối. Như vậy ta tìm thấy nội dung được đề cập trong định luật Hexơ. Tuy nhiên, định luật Hexơ được phát biểu trước khi phát biểu nguyên lí I nên ta vẫn tôn trọng trật tự đó.

c) Trong thực tế quá trình thường xảy ra với P = const nên ΔH được dùng phổ biến. Theo nhiệt động lực hóa học, dấu của ΔH như sau :

$$\textit{Hệ tỏa nhiệt, } \Delta H < 0 \qquad (8.7)$$

$$\textit{Hệ nhận nhiệt, } \Delta H > 0$$

Thí dụ 8.1 :

Hãy xác định nhiệt của quá trình oxi hóa $C_{(r)}$ thành $CO_{(k)}$, nếu thực nghiệm thu được các số liệu sau :

$$C_{(r)} + O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)} \quad ; \quad \Delta H_a = -393{,}1365$$

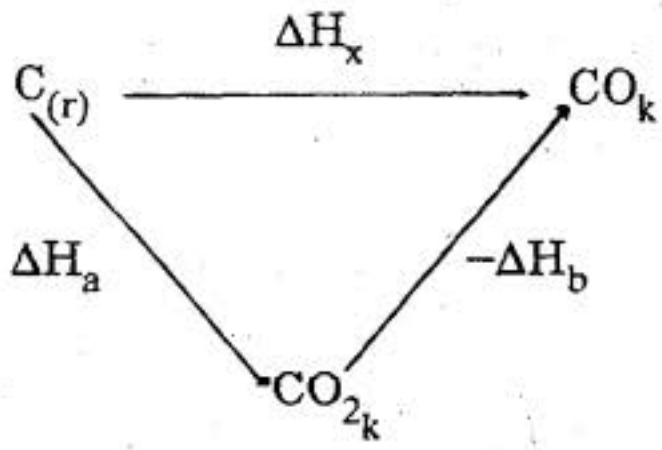
$$CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)} \quad ; \quad \Delta H_b = -282{,}7189$$

(theo $kJ.mol^{-1}$).

Trả lời :

Theo nguyên lí I (hay định luật Hexơ), chu trình được nêu trong hình 7.1 để tính ΔH_x.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3



Hình 8.1 : Chu trình được thiết lập nhờ áp dụng nguyên lí I để tính ΔH_x.

Từ chu trình đó ta lập được liên hệ sau đây để tính ΔH_x :

$C_{(r)} + O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)}$; ΔH_a.

\+

$CO_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2\,(k)}$; $-\Delta H_b$.

$C_{(r)} + \frac{1}{2} O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{(k)}$; $\Delta H_x = \Delta H_a - \Delta H_b$

Vậy $\Delta H_x = -110{,}4176$ *(kJ)*

Thí dụ 8.2 :

Tính nhiệt hình thành H_2SO_4 (l) từ các đơn chất tương ứng, biết :

$S_{(r)} + O_{2\,(k)} \rightarrow SO_{2\,(k)}$; $\Delta H_d = -296{,}6128$

$SO_{2\,(k)} + \frac{1}{2} O_{2\,(k)} \rightarrow SO_{3\,(k)}$; $\Delta H_e = -98{,}1882$

$SO_{3\,(k)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{4\,(l)}$; $\Delta H_f = -130{,}1652$

$H_{2\,(k)} + \frac{1}{2} O_{2\,(k)} \rightarrow H_2O_{(l)}$; $\Delta H_g = -285{,}5776$.

Trả lời : Phương trình của phản ứng cần xét là

$$S_{(r)} + H_{2\,(k)} + 2O_{2\,(k)} \rightarrow H_2SO_{4\,(l)} \; ; \; \Delta H_y.$$

Ta dễ dàng nhìn thấy : khi cộng 4 phương trình phản ứng đầu bài đã cho, ta được phương trình cần có. Vì vậy

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$\Delta H_y = \Delta H_d + \Delta H_e + \Delta H_l + \Delta H_g$$
$$\Delta H_y = - 810,5438 \text{ (kJ)}.$$

Chú ý :

+) Kí hiệu được dùng trong hai ví dụ trên là :

r : chất ở trạng thái rắn ;

l : chất ở trạng thái lỏng,

k : chất ở trạng thái khí.

+) Ở mỗi thí dụ trên, trạng thái các chất đầu và cuối phải được xét ở cùng nhiệt độ, cùng áp suất.

+) Để tránh sự không đẳng giá, nhiệt kèm theo phản ứng thường được viết cách công thức cuối cùng trong phương trình phản ứng hóa học bằng dấu (,) hay (;) Tránh viết dấu (+) hay (–).

Phương trình phản ứng hóa học có nhiệt kèm theo được gọi là phương trình nhiệt hóa học.

Từ thí dụ 8.1 và 8.2 ở trên, ta có quy tắc sau đây :

Có thể làm toán với các phương trình nhiệt hóa học.

d) Tính nhiệt phản ứng từ nhiệt sinh :

+) *Nhiệt sinh (hay nhiệt hình thành) của một hợp chất là nhiệt của phản ứng tạo ra 1 mol hợp chất đó từ các đơn chất ở trạng thái bền nhất hay thường gặp nhất của những nguyên tố tự do của hợp chất trong những điều kiện đã cho về nhiệt độ, áp suất.*

Trong thực tế thường dùng *nhiệt sinh tiêu chuẩn*, ΔH^o, của hợp chất.

Có quy ước : Điều kiện tiêu chuẩn ứng với

$t^o = 25^oC$ hay 298K ; P = 1 *atm*.

Ghi chú : Trong một số trường hợp cụ thể, nhiệt sinh đơn chất cũng được đề cập, chẳng hạn các dạng thù hình hay các dạng đơn chất khác nhau của một nguyên tố.

+) Quy tắc : *Nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh các chất cuối trừ tổng nhiệt sinh của các chất đầu.*

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2,3 31000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Ta có thể biểu diễn quy tắc đó bằng công thức sau :

$$\Delta H^o_{pư} = \sum_{j=1}^{n} \Delta H^o_j - \sum_{i=1}^{m} \Delta H^o_i \qquad (8.8)$$

$\Delta H^o_{pư}$ là nhiệt cần tìm của phản ứng đang xét.

$\sum \Delta H^o_j$: Tổng nhiệt sinh của các chất cuối (chất tạo thành hay sản phẩm) của phản ứng.

$\sum \Delta H^o_i$: Tổng nhiệt sinh của các chất đầu (chất tham gia) của phản ứng đó.

Thí dụ 8.3 : Hãy xác định nhiệt $\Delta H^o_{pư}$ của phản ứng sau

$$4FeCO_{3\ (t.t)} + O_{2\ (k)} \rightarrow 2Fe_2O_{3\ (t.t)} + 4CO_{2\ (k)} \qquad (8.9)$$

nếu biết nhiệt sinh tiêu chuẩn ΔH^o_{sinh} của cáe chất trong phương trình phản ứng đó như sau :

Chất	$CO_{2\ (k)}$	$FeCO_{3\ (t.t)}$	$Fe_2O_{3\ (t.t)}$	$O_{2\ (k)}$
$\Delta H^o_{sinh}(kJ.mol^{-1})$	- 393,51	-747,68	- 821,32	0,0

Trả lời :

Theo (8.8) và hệ số các chất trong phương trình phản ứng (8.9), ta có :

$$\Delta H^o_{pư} = 4(\Delta H^o_{sinh})_{CO_2} + 2(\Delta H^o_{sinh})_{Fe_2O_3} - 4(\Delta H^o_{sinh})_{FeCO_3}$$

Thay số vào, tính được $\Delta H^o_{pư} = -225,96 kJ$

(Phản ứng trên tỏa nhiệt. Theo Nhiệt động lực hóa học, phản ứng này dễ xảy ra).

Ghi chú :

*) Để cho gọn, ta viết ΔH^o_{sinh} là ΔH.

*) Số liệu ΔH^o_{sinh} cần dùng được cho trong bảng 8.1

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

*) Ngoài cách tính theo nhiệt sinh như trên, nhiệt của phản ứng còn có thể tính theo nhiệt cháy (hoặc nhiệt đốt cháy, hoặc thiêu nhiệt) ; nhưng số liệu thu được có độ chính xác thấy thua so với tính theo nhiệt sinh.

e) Nhiệt sinh nguyên tử. Năng lượng liên kết trung bình.

Nhiệt sinh được đề cập ở mục (c) trên đây được gọi là nhiệt sinh thường. *Nếu lượng chất được tạo ra từ các nguyên tử ban đầu thì nhiệt của phản ứng đó được gọi là nhiệt sinh nguyên tử.*

Từ nhiệt sinh thường của một hợp chất kết hợp với trị số năng lượng của một số phản ứng liên quan, ta có thể xác định được nhiệt sinh nguyên tử.

Bảng 8.1. **Nhiệt sinh tiêu chuẩn (ΔH^0_{sinh}) theo kJ.mol^{-1}**

Một số chất vô cơ			
$O_{3\ (k)}$	142,3	$PCl_{3\ (k)}$	- 277,00
$H_2O_{(k)}$	- 241,84	$PCl_{5\ (k)}$	- 369,45
$H_2O_{(l)}$	- 285,84	$CO_{(k)}$	-110, 50
$H_2O_{(t.t)}$	- 187,02	$CO_{2\ (k)}$	- 393,51
$HCl_{(k)}$	- 92,30	$COCl_{2\ (k)}$	- 223,00
$Br_{2\ (k)}$	30,92	$PbO_{(r)}$	- 217,86
$HBr_{(k)}$	- 35,98	$PbO_{2\ (r)}$	- 276,60
$HI_{(k)}$	25,94	$PbSO_{4\ (r)}$	- 918,10
$SO_{2\ (k)}$	- 296,90	$Hg_{(k)}$	60,83
$SO_{3\ (k)}$	- 395,20	$Ag_2O_{(r)}$	- 30,56
$H_2S_{(k)}$	- 20,15	$AgCl_{(r)}$	- 126,80
$H_2SO_{4\ (l)}$	- 811,30	$Fe_2O_{3\ (r)}$	- 821,32
$NO_{(k)}$	90,37	$Fe_3O_{4\ (r)}$	- 1117,71
$NO_{2\ (k)}$	33,89	$Al_2O_{3\ (r)}$	- 1675,00
$NH_{3\ (k)}$	- 46,19	$CaO_{(r)}$	- 635,10
$HNO_{3\ (l)}$	- 173,00	$CaCO_{3\ (r)}$	- 1206,00
$HNO_{3\ (k)}$	- 133,90	$NaF_{(r)}$	- 570,30
$P_4O_{10\ (t.t)}$	- 3096,00	$NaCl_{(r)}$	- 410,90

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Một số hợp chất hữu cơ					
$CH_{4\ (k)}$		- 74,85	$CH_2O_{(k)}$	an. fomic	- 115,90
$C_2H_{2\ (k)}$		226,75	$CH_2O_{2\ (k)}$	ax. fomic	- 422,80
$C_2H_{4(k)}$		52,28	$CH_3OH_{(k)}$	r. metylic	- 201,20
$C_2H_{6\ (k)}$		- 84,67	$C_2H_5OH_{(k)}$	r. etylic	- 235,30
$C_3H_{4\ (k)}$	propadien	192,10	$(CH_3)_2O_{(k)}$	đimetyl ete	- 185,40
$C_3H_{6\ (k)}$	propen	20,41	$C_2H_6O_{2\ (l)}$	etilen glycol	- 454,90
$C_3H_{8\ (k)}$	propan	- 103,90	$C_3H_6O_{(l)}$	axeton	- 247,70
$C_6H_{6\ (k)}$	benzen	82,93	$CH_3F_{(k)}$		- 247,00
$C_6H_{6\ (l)}$		49,04	$CH_3Cl_{(k)}$		- 82,00
$C_6H_{12\ (k)}$	xiclohecxan	- 123,10	$CH_5N_{(k)}$		- 28,03
$C_7H_{8\ (k)}$	toluen	50,00	$H_2N - CH_2 - COOH_{(tt)}$		- 524,90

Thí dụ 8.4. Xác định nhiệt sinh nguyên tử của CH_4 nếu biết

$C_{grafit} + 2H_{2\ (k)} \rightarrow CH_{4\ (k)}$; $\Delta H_a = -75,24$

$4H_{(k)} \rightarrow 2H_{2\ (k)}$; $\Delta H_b = -861,08$

$C_{(k)} \rightarrow C_{grafit}$; $\Delta H_c = -710,6$

Cộng 3 phương trình trên, ta có $\Delta H_x = -1646,92$ $(kJ.mol^{-1})$

Trong 3 giá trị ΔH đã cho, ΔH_a là nhiệt sinh thường của CH_4. Từ kết quả tính ở trên, ta có nhiệt sinh nguyên tử của CH_4 là $\Delta H_x = -1646,92$ $(kJ.mol^{-1})$.

(Hãy giải thích về sự khác nhau giữa ΔH_a với ΔH_x).

Nếu chúng ta chấp nhận sự gần đúng khi coi năng lượng 4 liên kết C–H trong CH_4 bằng nhau, thì ta có *năng lượng trung bình của mỗi liên kết* C–H trong CH_4 bằng + 411,73 *(kJ/mol)*.

Chú ý :

+) Sự gần đúng đó là rất thô sơ. Thực nghiệm cho biết năng lượng 4 liên kết C–H trong CH_4 khác nhau.

+) Trị số - 411,73 $kJ.mol^{-1}$ có ý nghĩa là : tính trung bình, cứ tạo 1 liên kết C–H khi ban đầu có C_{grafit} và H (nguyên tử), giải phóng ra 411,73 *kJ* (khi xét 1 *mol*). Trị số có dấu ngược lại ứng với *năng lượng cần tiêu tốn để phá vỡ liên kết* đó *được gọi là năng lượng liên kết*. Với sự chấp nhận gần đúng như trên, ta có

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO F. QUY NHƠN

Bảng 8.2 : **Năng lượng liên kết (ΔH cần cắt liên kết) của một số liên kết (theo kJ.mol^{-1})**

Liên kết	Trong	ΔH	Liên kết	Trong	ΔH
C–H	ankan	412,6	C = C	anken	587,3
C–H	anken	415,5	C ≡ C	ankin	822,2
C–H	ankin, HCN, $CHCl_3$	402,5	C–O	rượu ete	332,8
C–H	benzen	420,9	C = O	RCHO RR'CO	705,2
C–Cl	ankyl clorua	317,7			
C–Br	ankyl bromua	264,6	C – N	amin	275,5
C–I	ankyl iođua	197,3	C ≡ N	HCN	869,0
C–C	ankan	331,5	O – H	H_2O	457,3
C–C	RCHO RR'CO	350,3	O – H N – H	ancol amin	437,6 384,6
C–C	vòng benzen	486,6	N = O	nitro–ankan	434,3

Ghi chú :

+) Trong thực nghiệm hóa học còn đề cập đến nhiệt phân li, nhiệt pha loãng,...

+) Sự tính nhiệt đã đề cập ở trên được thực hiện tại một nhiệt độ xác định (cụ thể là ở điều kiện tiêu chuẩn). Khi thay đổi nhiệt độ, nhiệt của phản ứng cũng thay đổi, nghĩa là có ΔH = f(T) (hàm số của nhiệt độ).

II – NGUYÊN LÍ II. ENTROPI

1. Nguyên lí II : Nguyên lí II cũng có một số cách phát biểu khác nhau. Một trong số các cách đó là tiên đề Claudiuxơ (Clausius) :

Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn.

2. Entropi

a) Quá trình thuận nghịch nhiệt động

+ Một quá trình – chẳng hạn sự biến đổi trạng thái hay một phản ứng hóa học... *đưa hệ từ trạng thái đầu đến trạng thái*

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

cuối rồi ngược lại cũng chính trên lộ trình đó mà không gây ra một sự biến đổi nào cho môi trường cũng như chính hệ, được gọi là quá trình thuận nghịch nhiệt động.

+ Thuật ngữ "quá trình nhiệt động" để chỉ một khái niệm. Quá trình thuận nghịch nhiệt động là một quá trình *giả định*. Trong thực tế chỉ có các quá trình tiệm cận với quá trình thuận nghịch nhiệt động.

Một phản ứng hóa học thuận nghịch nói chung không thể coi là một quá trình thuận nghịch nhiệt động. Phản ứng hóa học thuận nghịch xảy ra trong pin (xem phần §8.3 ở sau) có thể coi một cách rất gần đúng là một quá trình thuận nghịch nhiệt động.

b) Giả thiết có một quá trình thuận nghịch nhiệt động xảy ra ở nhiệt độ T kèm theo lượng nhiệt δQ mà *hệ nhận*, thì :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} \qquad (8.10)$$

Nếu quá trình đủ lớn thì

$$\Delta S = \left(\frac{Q}{T}\right)_{tn} \qquad (8.11)$$

S được gọi là entropi. S là một hàm trạng thái do Claudiuxơ đưa vào (1851).

Có thể coi (8.10) là biểu thức định nghĩa entropi. *Để tính* ΔS phải dùng (8.11), nghĩa là *phải dùng quá trình thuận nghịch nhiệt động*.

c) Nếu quá trình xảy ra không thuận nghịch nhiệt động thì

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} \qquad (8.12)$$

Như vậy, đối với một quá trình nhiệt động ta có

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \qquad (8.13)$$

Người ta thường gọi (8.13) là *biểu thức vi phân tổng quát của nguyên lí II*.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

d) Hệ được gọi là hệ cô lập nếu hệ gồm hệ khảo sát và môi trường hay nguồn nhiệt ngoài.

Vậy đối với hệ cô lập luôn luôn có $Q = 0$ (8.14)

Khi xét một quá trình nhiệt động đủ lớn của hệ cô lập, ta có biểu thức :

$$\Delta S \geqslant 0 \qquad (8.15)$$

Từ đó người ta nói rằng : *Biến thiên entropi* ΔS *là độ đo tính không thuận nghịch của quá trình trong hệ cô lập và đặc trưng cho chiều diễn biến của những quá trình tự nhiên.*

Thí dụ 8.5 :

Một mol nước đá nóng chảy tại P = 1 *atm* và 0^oC thì hấp thụ một lượng nhiệt là 6003,734*J*. Tính ΔS của quá trình :

Trả lời : Có $T = t^oC + 273,15 = 273,15K$.

Nhiệt đã cho là nhiệt nóng chảy, ta có thể dùng kí hiệu $Q_{n/c}$, $\Delta H_{n/c}$ hay $L_{n/c}$, nghĩa là

$$Q_{n/c} = \Delta H_{n/c} = L_{n/c} = 6003,734\ J.mol^{-1}.$$

Vậy theo (8.11) ta có :

$$\Delta S_{n/c} = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{L}{T} = \frac{6003,734}{273,15}$$

$$\Delta S_{n/c} \approx 21,98\ J/mol.K.$$

(Sự tính ΔS của phản ứng sẽ được xét ở phần III sau đây).

III – NĂNG LƯỢNG TỰ DO GIPXƠ (GIBBS)

1. Sự thống nhất hai nguyên lí

Kết hợp biểu thức định lượng của hai nguyên lí I với II, ta được một biểu thức chung áp dụng cho cả quá trình thuận nghịch hay không thuận nghịch nhiệt động.

Trên cơ sở đó các thế nhiệt động U, H, F, G được xây dựng.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

2. Năng lượng tự do Gipxơ

Thế nhiệt động G liên hệ với hai biến số là nhiệt độ T và áp suất P nên được viết là G(T, P). Nó là một hàm số trạng thái. *Hàm G(T, P) được gọi là thế nhiệt động hay năng lượng tự do Gipxơ.*

a) Ở T = const ; P = const (người ta thường gọi là quá trình *đẳng nhiệt, đẳng áp*), biến thiên hàm G – tức ΔG – *là tiêu chuẩn về cân bằng và tự diễn biến của quá trình*. Sự áp dụng này không phân biệt tính thuận nghịch hay không thuận nghịch nhiệt động của quá trình

$$\Delta G = 0 \qquad (8.16)$$

Quá trình đạt tới trạng thái *cân bằng*.

$$\Delta G < 0 \qquad (8.17)$$

Quá trình *tự xảy ra* (hay tự diễn ra).

Hai biểu thức đó được viết gộp :

$$\Delta G \leqslant 0 \qquad (8.18)$$

b) Từ biểu thức thống nhất hai nguyên lí ta có phương trình rất quan trọng là phương trình Gipxơ – Hemhon :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (8.19)$$

Ghi chú :

+) Trong thực tế khi tính ΔG theo (8.19) chỉ *có điều kiện đẳng áp, P = const*, được tuân theo. Lúc đó ta dùng từ "chuẩn", thay cho "tiêu chuẩn".

Vậy : *Điều kiện chuẩn hay trạng thái chuẩn của chất, khi P = 1atm, trạng thái bền nhất của chất ở điều kiện đó.*

Kí hiệu "0" vẫn được dùng có ghi thêm T như ΔH^o_T, ΔS^o_T, ΔG^o_T. Tuy nhiên, để tránh rườm rà, người ta thường bỏ T. Do đó phải lưu ý *trạng thái tiêu chuẩn khác trạng thái chuẩn.*

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

+) Cũng như ΔH, ΔG và ΔS là hàm của nhiệt độ, tức là $\Delta G = f(T)$; $\Delta S = f(T)$. Ở mức độ đang xét ta chưa đề cập đến chi tiết này.

3. Một số quá trình biến đổi trạng thái

Quá trình được xét gồm các quá trình trong đó xảy ra sự biến đổi vật lí, sự biến đổi hóa học của chất (hay của hệ). Dưới đây ta xét một số quá trình biến đổi vật lí là các biến đổi trạng thái. Ta tính ΔH, ΔS, ΔG kèm theo các quá trình đó.

a) Khí lí tưởng

+) Một trong số các cách định nghĩa khí lí tưởng là dựa vào phương trình trạng thái :

Xét 1 *mol* khí : $PV = RT$ (8.20a)

Xét n *mol* khí : $PV = nRT$ (8.20b)

Trong đó R là hằng số khí

$R \simeq 1{,}98$ *cal/K.mol* hay $R \simeq 8{,}31$ *J/K.mol* $\simeq 0{,}082 l \,.\, atm/K.mol$ (8.21)

các đại lượng khác đã biết.

Khí lí tưởng là khí tuân theo đúng phương trình trạng thái (8.20)

+) Biểu thức tính biến thiên của một số đại lượng nhiệt động của khí lí tưởng như sau :

$$\Delta U_T = 0 \; ; \; \Delta H_T = 0 \qquad (8.22)$$

$$\Delta S_T = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (8.23)$$

$$\Delta G_T = -RT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (8.24)$$

Điều kiện áp dụng các hệ thức đó là $V_2 > V_1$; $P_1 > P_2$.

Trong đó : T ghi dưới chân kí hiệu để chỉ đẳng nhiệt.

ln : logarit cơ số e.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

b) Tính biến thiên một số đại lượng nhiệt động kèm theo quá trình. Khi giải một bài tập cụ thể, bạn đọc nên lưu ý :

- Trạng thái đầu và trạng thái cuối là trạng thái nào ?
- Quá trình thuận nghịch hay không thuận nghịch ?
- Có đẳng nhiệt ? đẳng áp ?
- Luôn chú ý bài toán đơn vị.

Dưới đây ta xét một số thí dụ.

Thí dụ 8.6 :

Tính ΔU, ΔH, ΔS, ΔG trong sự nén thuận nghịch đẳng nhiệt 1 *mol* khí lí tưởng từ $P_1 = 0{,}05$ *atm* đến $P_2 = 0{,}1$ *atm* tại 500^oC.

Trả lời :

Đây là quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt, vậy theo (8.22) ta có

$$\Delta U_T = 0 \; ; \; \Delta H_T = 0$$

$$\Delta S_T = \frac{Q}{T} \text{ mà theo (8.2) thì } Q = A_T \; ;$$

còn $$A_T = -RT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (8.25)$$

Vậy $$\Delta S_T = -R\ln\frac{P_1}{P_2} = -8{,}31.2{,}303\lg\frac{P_1}{P_2}$$

Thay số, tính được $\Delta S_T \approx -5{,}761\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

(Dựa vào kết quả tính ΔS_T có kết luận gì về quá trình hay không ? Tại sao ?).

Từ (8.19) hay (8.24) tính được ΔG (khi áp dụng (8.24) cần lưu ý điều kiện). Kết quả :

$$\Delta G_T = +4454{,}2J$$

(Quá trình cân bằng hay không ? Tự diễn ra hay không ?).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Để hiểu thêm về sự tính các đại lượng trên cho một số quá trình biến đổi trạng thái khác, hãy làm các bài tập 10 → 12.

Để tính được các đại lượng trên cho phản ứng hóa học, ta cần thêm một kiến thức nữa. Phần tiếp theo sẽ xét.

IV – NGUYÊN LÍ III

1. Nguyên lí III : Kết quả thu được do sự phối hợp giữa định lí nhiệt của Nec và định đề Plăng thường được coi là nội dung của nguyên lí thứ III :

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \text{ hay } S_o = 0 \qquad (8.26)$$

Tại không độ tuyệt đối (tức không độ theo thang Kenvin), được viết là 0K, đọc là "ô–ca"), *entropi S của chất nguyên chất bằng 0.*

2. Sự tính biến thiên entropi ΔS :

Đã chứng minh được rằng

$$\Delta S = S_T - S_o = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \qquad (8.27)$$

Trong đó C_P được gọi là *nhiệt dung đẳng áp* của chất đang xét. Áp dụng (8.26), ta có

$$\Delta S = S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = \int_0^T C_p d\ln T \qquad (8.28)$$

Trong các sự tính toán hóa học thông thường, *điều kiện chuẩn được áp dụng*, nghĩa là xét chất nguyên chất ở 1 atm, lúc đó ta có :

$$\Delta S^o_T = S^o_T - S^o_o = S^o_T \qquad (8.29)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Nhiệt độ T cũng thường được quy về xét ở 25^oC hay $298,15K$ (thường lấy tròn là $298K$). Vậy :

$$\Delta S^o_{298} = S^o_{298} \qquad (8.30)$$

Cho đến nay đã xác định được S^o_{298} cho hàng ngàn chất hóa học. Bảng 8.3 dưới đây đưa ra một số trường hợp các chất thường gặp.

Bảng 8.3. **Entropi chuẩn S^o_{298} của một số chất (tính theo đơn vị entropi, viết tắt là E.e, là cal/K.mol).**

Thứ tự	Chất	S^o_{298}	Thứ tự	Chất	S^o_{298}
1	Al (t.t)	6,775	11	H_2O (l)	16,750
2	Br_2 (khí)	58,645	12	H_2O (h)	45,106
	Br_2 (lỏng)	36,380	13	NaCl (t. t)	17,240
3	C (t.c ; t.t)	1,372	14	H_2 (k)	31,195
4	Ca (t.t)	9,970	15	O_2 (k)	49,005
5	Cl_2 (k)	53,293	16	C_2H_2 (k)	48,000
6	$AlCl_3$ (t.t)	26,120	17	C_2H_4 (k)	52,410
7	$CaCl_2$ (t.t)	27,200	18	C_2H_6 (k)	54,850
8	$FeCO_3$ (t.t)	22,970	19	C_2H_6O (l)	38,480
9	Fe_2O_3 (t.t)	20,90		etanol	
10	Fe_3O_4 (t.t)	34,94		...	

V – CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Biểu thức tính hằng số cân bằng

a) Theo quan niệm nhiệt động lực hóa học, phản ứng hóa học được coi như một quá trình nhiệt động. Từ điều kiện về cân bằng và tự diễn biến của quá trình được thiết lập theo hàm Gipxơ sau đó liên hệ qua hóa thế, sẽ rút ra được biểu thức của hằng số cân bằng.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

(Cách đưa ra biểu thức của hằng số cân bằng khi giả thiết tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch là sự trình bày đơn giản hóa so với cách trên).

Với phản ứng tổng quát

$$bB + dD + ... \rightleftharpoons eE + fF + ... \qquad (8.31)$$

$$K_a = \frac{a_E^e . a_F^f ...}{a_B^b . a_D^d ...} = \frac{\prod_{j=1}^{N} a_j^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{M} a_i^{\mu_i}} \qquad (8.32)$$

$a_j^{\nu_j}$: Hoạt độ chất j (sản phẩm) với lũy thừa bằng hệ số ν_j trong phản ứng đang xét.

$a_i^{\mu_i}$: Hoạt độ chất i (chất đầu) với lũy thừa bằng hệ số μ_i trong phản ứng đang xét.

Cần nhớ ngay rằng *a là hoạt độ cân bằng của chất đang xét*, nghĩa là trị số a xác định được tại thời điểm cân bằng hóa học được xác lập.

Về nguyên tắc giữa hoạt độ a với nồng độ C của chính chất đó tại vị trí được xét của phản ứng phải có liên hệ

$$a = \gamma C \qquad (8.33)$$

γ là hệ số hoạt độ. Tuy nhiên, một cách gần đúng - nhất là khi dung dịch đủ loãng (tức nồng độ nhỏ) thì có thể coi

$$\gamma \simeq 1 \rightarrow a \simeq C$$

Do đó thay C cho a trong (8.32), ta có :

$$K_C = \frac{C_E^e . C_F^f ...}{C_B^b . C_D^d ...} = \frac{[E]^e . [F]^f ...}{[B]^b . [D]^d ...} = \frac{\prod_{j=1}^{N} C_j^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{M} C_i^{\mu_i}} \qquad (8.34)$$

Lại phải lưu ý : C hay [ ] là nồng độ cân bằng của chất đang xét.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Kí hiệu Π (đọc là pi) trong (8.32) hay (8.34) là chỉ *tích số*.

K_a là hằng số cân bằng theo hoạt độ. K_C là hằng số cân bằng theo nồng độ. Thực tế thường dùng K_C, đặc biệt là đối với các phản ứng xảy ra trong dung dịch (pha lỏng).

Cần lưu ý : ngoài nồng độ M và % theo khối lượng đã xét trong chương trình bậc học phổ thông, trong Hóa học còn có một số cách khác biểu thị nồng độ. Trong sự tính cân bằng hóa học thường dùng nồng độ phần mol hay nồng độ phân số mol. Chẳng hạn hệ đang xét (là dung dịch hay hỗn hợp khí) có *M* chất, số *mol* mỗi chất tương ứng là n_A, n_B, ..., n_M.

– Tổng số *mol* của hệ là

$$n = n_A + n_B + ... + n_M = \sum_{i=1(A)}^{M} n_i$$

– Vậy nồng độ phần mol hay nồng độ phân số mol của một chất i bằng :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{M} n_i} \qquad (8.35)$$

Lúc đó K_C được thay thế bởi K_x hay K_X

Thí dụ 8.7 :

Tại 25°C, trộn 1 *mol* CH_3COOH với 1 *mol* C_2H_5OH, khi cân bằng hóa học được thiết lập, người ta xác định lượng CH_3COOH còn 0,333 *mol*. Tính số *mol* este thu được cũng tại nhiệt độ trên nếu ban đầu trộn 1 *mol* CH_3COOH với 0,5 *mol* C_2H_5OH.

Trả lời : Cân bằng hóa học phải xét là

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O \qquad (*)$$

+) Trước hết phải tính nồng độ x_i của mỗi chất

(Chú ý kinh nghiệm làm toán : $0,333 \simeq \frac{1}{3}$).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Sau đó tính K_X (hay K_x) tại 25°C.

Viết gộp lại, ta có :

$$K_X = \frac{x_{CH_3COOC_2H_5} \cdot x_{H_2O}}{x_{CH_3COOH} \cdot x_{C_2H_5OH}} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4,0$$

+) Đặt số *mol* este $CH_3COOC_2H_5$ thu được là y.

Theo hệ số các chất trong phương trình phản ứng (*) ; lưu ý phản ứng vẫn được xét ở 25°C. Vậy :

$$\frac{y^2}{(1,000-y)(0,500-y)} = K_X = 4,0$$

Giải phương trình đại số bậc 2, thu được hai nghiệm :

$$y_1 = 0,422 \ (mol) \ ; \ y_2 = 1,577 \ (mol)$$

Theo điều kiện đầu bài, chỉ có $y_1 = 0,422$ *mol* là phù hợp.

b) Khi xét hằng số cân bằng K phải lưu ý những điểm quan trọng sau đây :

+) *K là một hằng số đối với một phản ứng hóa học khi nhiệt độ cố định*. Biểu thức về sự phụ thuộc của K vào nhiệt độ thường được coi là biểu thức định lượng của nguyên lí Lơ Satơliê về sự chuyển dời của cân bằng. Vì khuôn khổ hạn chế của tài liệu nên chưa xét kĩ được vấn đề thú vị này ở đây. Áp suất có ảnh hưởng đến trị số của K_X, nhưng phải là áp suất chung tác dụng lên hệ (xem (8.44) ở phần tiếp theo).

+) Thứ nguyên hay đơn vị của hằng số K phụ thuộc vào từng phản ứng cụ thể được xem xét. Tuy nhiên dựa vào hiệu số của số mol Δn ta có hai trường hợp chung như sau :

$$\Delta n = \sum_{j=1}^{N} \nu_j - \sum_{i=1}^{M} \mu_i \qquad (8.36)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2&3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong đó

$\sum_{j=1}^{N} \nu_j$ là tổng số *mol* – tức là tổng hệ số – các chất tạo thành trong phản ứng (ở đây giả thiết có N chất nên j = 1 → N).

$\sum_{i=1}^{M} \mu_i$ có ý nghĩa như trên với chất tham gia phản ứng ; ở đây có M chất.

Trường hợp 1 : Khi $\Delta n = 0$ (8.37)

Hằng số K không có đơn vị (xem thí dụ 8.7).

Trường hợp 2 : Khi $\Delta n \neq 0$ (8.38)

Hằng số K có đơn vị (xem thí dụ 8.8 sau đây).

+) Đối với một phản ứng hóa học, tại một nhiệt độ xác định, *nếu hệ số các chất* trong phương trình *được biểu thị bằng số khác nhau* (tăng lên hay giảm xuống bao nhiêu lần) *thì trị số K khác nhau* (tăng lên hay giảm xuống bấy nhiêu lần).

Ta hãy xét thí dụ sau để thấy rõ hơn đặc điểm đáng lưu ý này.

Thí dụ 8.8 : Amoniac được điều chế từ hỗn hợp gồm 75% hiđro và 25% nitơ về thể tích. Khi đạt tới cân bằng tại 10 *atm* và 400°*C* thu được 3,85% amoniac. Tính K_P của phản ứng

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad (8.39)$$

Trả lời : Phản ứng xảy ra ở pha khí nên tính K_P (xem phần sau đây).

Theo hệ số của N_2 và H_2 trong (8.39) tỉ lệ thể tích hay tỉ lệ số *mol* giữa N_2 với H_2 luôn không đổi so với ban đầu đã cho.

Vậy có $K_P = \dfrac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}.P^3_{H_2}} = 1{,}64.10^{-4}$ (8.40)

Đề nghị bạn đọc xét các vấn đề sau của thí dụ này :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– Thay số cụ thể vào (8.40).

– K_P có đơn vị không ? Tại sao ?

– Tính K_P' cho phản ứng

$$\frac{1}{3}N_2 + H_2 \rightarrow \frac{2}{3}NH_3 \qquad (8.41)$$

So sánh K_P' với K_P ở trên.

c) Biểu thức của hằng số cân bằng khi phản ứng hóa học xảy ra ở điều kiện cụ thể :

+) Trong pha lỏng : Dùng K_C theo (8.34).

+) Trong pha khí :

– Về nguyên tắc phải dùng hoạt áp và tính K_f. Cũng như trong pha lỏng, một cách gần đúng ta dùng *áp suất riêng phần* P_i thay cho hoạt áp f_i. Lúc đó nếu phản ứng (8.31) xảy ra ở pha khí, ta có :

$$K_P = \frac{P_E^e.P_F^f\cdots}{P_B^b.P_D^d\cdots} = \frac{\prod_{j=1}^{N} P_j^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{M} P_i^{\mu_i}} \qquad (8.42)$$

Khi dùng P_i thay cho f_i thì cũng gần đồng nghĩa với việc thừa nhận : *các khí* đó được coi gần như *khí lí tưởng*.

– Cũng như trong pha lỏng, khi các chất ở pha khí, ta có thể tính hằng số cân bằng K_C hay K_X. Các hằng số đó đều có liên hệ với K_P. Ta có liên hệ :

$$K_P = K_C.(RT)^{\Delta n} \qquad (8.43)$$

Trong đó T là nhiệt độ theo thang Kenvin tại đó cân bằng hóa học được xét.

R xem (8.21) ; Δn xem (8.36).

Ta cũng có : $K_P = K_X.P^{\Delta n} \rightarrow K_X = K_P.P^{-\Delta n}$ (8.44)

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong đó P là *áp suất chung* (hay tổng cộng) của phản ứng đang xét ở thời điểm cân bằng hóa học được thiết lập.

Thí dụ 8.9 :

Tính K_C, K_X của phản ứng (8.39) theo các điều kiện đã cho ở thí dụ 8.8.

Trả lời : Việc tính cụ thể đề nghị bạn đọc thực hiện.

Đáp số :

$$K_C = 0{,}500\ l^2.mol^{-2}$$

$$K_X = 1{,}64.10^{-2}$$

Chú ý : Khi xét phản ứng ở pha khí thường phải tính độ phân li của các khí. Đã chứng minh được rằng

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_2(n-1)} \qquad (8.45)$$

α : Độ phân li.

M_1 : Khối lượng *mol* phân tử khí không phân li.

M_2 : Khối lượng *mol* phân tử khí bị phân li một phần.

n là số *mol* khí thu được từ sự phân li 1 *mol* khí ban đầu :

Thí dụ 8.10 :

Tìm α của N_2O_4 tại 25^oC, 1 *atm* ; biết sự phân li xảy ra như sau :

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

Có số liệu : cho 1,588*g* N_2O_4 phân li trong bình kín thu được 500*ml* ở 760 *mmHg*.

Trả lời : Coi hỗn hợp khí là lí tưởng thì có

$$PV = nRT = \frac{m}{M_2}RT.$$

Thay số tính được $M_2 \simeq 77{,}61\ g.mol^{-1}$.

Theo (8.45) tính được $\alpha \simeq 0{,}1854$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

+) Cân bằng hóa học bao gồm cả chất rắn :

Một cách gần đúng ta chấp nhận *hoạt độ chất rắn bằng 1*. Do đó khi phản ứng đạt tới cân bằng giữa pha khí với pha rắn thì hằng số cân bằng được tính gần đúng là K_P.

Chẳng hạn :

$$CaCO_{3\ (r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2\ (k)}$$

$$K_P \simeq P_{CO_2}$$

$$NH_4HS_{(r)} \rightarrow NH_{3\ (k)} + H_2S_{(k)}$$

$$K_P \simeq P_{NH_3}.P_{H_2S}$$

(Các hằng số : Cân bằng axit – bazơ, cân bằng tạo phức, tích số tan, ... sẽ được xét ở các phần cụ thể sau đây).

2. Liên hệ giữa hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động khác

a) Đối với phản ứng hóa học (8.31) đã nêu ở trên

$$bB + dD + ... \rightarrow eE + fF + ...$$

biến thiên thế đẳng áp (hay hàm Gipxơ) ΔG được tính như sau :

$$\Delta G = (e\overline{G}_E + f\overline{G}_F + ...) - (b\overline{G}_B + d\overline{G}_D + ...) \qquad (8.46)$$

Trong đó $\overline{G}$ là thế đẳng áp hay hàm Gipxơ của 1 mol chất khảo sát trong hệ tại áp suất P xác định.

($\overline{G}$ được gọi là thế đẳng áp mol riêng phần).

Nếu xét ở *điều kiện chuẩn : 1 mol chất nguyên chất tại 1 atm* cho toàn bộ các chất thì có

$$\Delta G^\circ = (e\overline{G}^\circ_E + f\overline{G}^\circ_F + ...) - (b\overline{G}^\circ_B + d\overline{G}^\circ_P + ...) \qquad (8.47)$$

Liên hệ $\overline{G}$ hay $\overline{G}^\circ$ với hóa thế, kết hợp (8.46) với (8.47) ta sẽ có phương trình

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT\ln\frac{a_E^e.a_F^f...}{a_B^b.a_D^d...} \qquad (8.48)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

b) Khi phản ứng hóa học (8.31) đạt tới trạng thái cân bằng, đó là cân bằng theo quan điểm nhiệt động lực hóa học. Vậy theo (8.18) ta có :

$$\Delta G = 0 \qquad (8.49)$$

Kết hợp (8.49) với (8.48) ta có :

$$\Delta G^o = -RT\ln\frac{a_E^e.a_F^f\cdots}{a_B^b.a_D^d\cdots} \qquad (8.50)$$

Các đại lượng R, T và kí hiệu ln đã biết. Điều quan trọng phải lưu ý ở đây là : *Các hoạt độ a của tất cả các chất đều ở trạng thái cân bằng hóa học đó.* Đưa (8.32) vào (8.50) ta có một phương trình quan trọng :

$$\boxed{\Delta G^o = -RT\ln K_a} \qquad (8.51)$$

Khi thay K_C cho K_a, ta có

$$\Delta G^o = -RT\ln K_C \qquad (8.52)$$

Ta cũng có phương trình tương tự khi dùng K_X thay cho K_a.

Với các phản ứng ở pha khí, ta có

$$\Delta G^o = -RT\ln K_p \qquad (8.53)$$

Như vậy ta có thể viết lại (8.51) như sau :

$$\boxed{\Delta G^o = -RT\ln K} \qquad (8.51)$$

Chú ý liên hệ K_P, K_C, K_X khi cần.

Điều cần lưu ý : K là hằng số cân bằng, còn ΔG^o là biến thiên hàm Gipxơ của phản ứng đó khi các chất được xét ở điều kiện chuẩn.

Thí dụ 8.11 :

Biết rằng theo định luật Đantơn trong hỗn hợp các khí lí tưởng áp suất riêng phần của khí i là P_i được xác định gần đúng theo phương trình

$$P_i = x_i.P \qquad (8.54)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong đó P là áp suất chung của hệ,

x_i là nồng độ phần mol hay phân số mol của i.

Dùng số liệu độ phân li α thu được ở thí dụ 8.10 trên đây, hãy tính K_p, từ đó tính ΔG^o của phản ứng thuận và phản ứng nghịch trong

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad (*)$$

Trả lời : + Trước hết tính K_p cho phản ứng thuận trong (*)

Kết quả được $K_p = 0,141$.

Dùng (8.53) tính được $\Delta G^o = +1161cal = +4852,98J$

+ Xét với phản ứng nghịch trong (*) đưa ra kết quả và nêu nhận xét về sự liên hệ giữa trị số K_p, ΔG^o và khả năng xảy ra phản ứng.

Trong hóa học thường xét phương trình quan trọng (8.51). Xuất phát từ thực nghiệm ta thu được ΔG^o, tính K.

Thí dụ 8.12 :

Từ thực nghiệm và các định luật Nhiệt động lực hóa học thu được số liệu sau đây :

	$\Delta H^o_{298,\,sinh}$ $(kJ.mol^{-1})$	S^o_{298} $(J.mol^{-1}.độ^{-1})$
H_2 (k)	0,0	130,3951
O_2 (k)	0,0	204,8409
H_2O (l)	-285,5567	70,015

Hãy tính K của phản ứng

$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

Nhận xét khả năng xảy ra phản ứng đó.

Trả lời :

+) Trước hết tính ΔG^o của phản ứng. Từ số liệu đã cho ta có :

$$\Delta H^o_{pư} = 2\Delta H^o_{H_2O} - (\Delta H^o_{O_2} + 2\Delta H^o_{H_2})$$

$$\Delta H^o_{pư} = -571,1134 \ (kJ)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$\Delta S^o_{pư} = 2S^o_{H_2O} - (2S^o_{H_2} + S^o_{O_2}) = -325,6011(J)$$

$$\Delta G^o_{pư} = \Delta H^o_{pư} - T\Delta S^o_{pư} = -474084,27\ (J)$$

+) Từ $\Delta G^o = -RT\ln K$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^o}{RT} = +191,44245.$$

$$K \approx 1,39.10^{83} \gg 1.$$

Trị số của K cho thấy phản ứng đó xảy ra rất thuận lợi. (Thực tế chúng ta biết phản ứng này có thể gây nổ).

Các số liệu ΔH^o, S^o và cả ΔG^o được thống kê thành bảng. Khi có số liệu ΔG^o của mỗi chất, ta không phải tính ΔG^o theo cách trên. Ở đây vì mục đích học tập nên chúng tôi cho tính như vậy.

§8-2. ĐẠI CƯƠNG VỀ ĐỘNG HÓA HỌC VÀ XÚC TÁC

I - MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ SỞ

1. Tốc độ phản ứng

a) Tốc độ của một phản ứng hóa học là tốc độ thay đổi nồng độ một chất trong phản ứng đó.

Kí hiệu tốc độ phản ứng bằng chữ v.

Trong trường hợp chung, tốc độ v là hàm của nồng độ và nhiệt độ, nghĩa là $v = f(C, T)$ (8.55a)

Khi T = const thì $v = f(C)$ (8.55b)

b) Tốc độ trung bình : Xét biến thiên nồng độ ΔC trong thời gian Δt, ta có

$$\bar{v} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad (8.56)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Tốc độ tức thời : Xét các lượng biến thiên trên đủ nhỏ, nghĩa là $v = \lim_{\Delta t \to 0} \bar{v}$. (8.57a).

Lúc đó :

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \qquad (8.57b)$$

v được gọi là tốc độ tức thời.

Trong các biểu thức trên, đấu + ứng với chất tạo thành (sản phẩm), dấu − ứng với chất tham gia (chất đầu).

Thực tế thường xét tốc độ tức thời.

Xét phản ứng tổng quát

$$aA + bB + ... \rightarrow gG + hH + ... \qquad (8.58)$$

Tốc độ của nó được biểu thị bằng một trong các lượng sau :

$$-\frac{dC_A}{dt} ; -\frac{dC_B}{dt} ; ... ; +\frac{dC_G}{dt} ; \frac{dC_H}{dt} ; ... \qquad (8.59)$$

Nói chung các lượng đó khác nhau. Như vậy tốc độ của một phản ứng lại không đơn giá. Để tránh hiện tượng đó, ta phải viết :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{dt} = ... = +\frac{1}{g}\frac{dC_G}{dt} = +\frac{1}{h}\frac{dC_H}{dt} = ... \qquad (8.60)$$

2. Hằng số tốc độ phản ứng

a) Từ thực nghiệm, một quy luật được phát hiện là :

Tốc độ của một phản ứng tỉ lệ với tích số nồng độ tại thời điểm đang xét của các chất tham gia, mỗi nồng độ đó − trong trường hợp đơn giản − *có số mũ bằng đúng hệ số của chất trong phản ứng.*

Đó là nội dung của *định luật tác dụng khối lượng* trong động hóa học hay còn được gọi là định luật Gunbe (Guldberg) − Vagơ (Waage).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đối với phản ứng (8.58) ta có phương trình biểu diễn nội dung của định luật đó như sau :

$$v = k\, C_A^a\, C_B^b \ldots \qquad (8.61)$$

Trong đó, C_A, C_B,... là nồng độ chất A, chất B,... tương ứng (là chất đầu hay chất tham gia phản ứng) *tại thời điểm đang xét.*

a, b,... là hệ số tương ứng của chất A, chất B,... trong phương trình phản ứng hóa học (8.58).

k là hệ số tỉ lệ (xét chi tiết ở phần sau).

Phương trình (8.61) được gọi là *phương trình động học của phản ứng hóa học.* Mỗi phản ứng hóa học có một phương trình động học tương ứng.

b) Theo (8.61), nếu tại thời điểm được xét mà có điều kiện

$$C_A = C_B = \ldots = 1 \qquad (8.62)$$

(nồng độ các chất phản ứng bằng nhau và bằng đơn vị).

Lúc đó ta có $v = k$ (8.63)

Như vậy thực chất hệ số tỉ lệ *k chính là tốc độ của phản ứng đó khi nồng độ các chất phản ứng bằng nhau và bằng đơn vị.* Do đó *k được gọi là hằng số tốc độ của phản ứng.*

Đối với một phản ứng xác định, tại một nhiệt độ T cố định, k là một hằng số. Nói cách khác, khi *ở nhiệt độ T cố định k đặc trưng về mặt động học của phản ứng được xét.* Do đó khi đề cập đến tốc độ phản ứng là đề cập đến k.

Cho đến nay chủ yếu trị số của k vẫn được xác định bằng thực nghiệm, mặc dù cũng có khả năng tính k theo con đường lí thuyết.

Ở đây có vấn đề : đơn vị của k như thế nào ? Mời bạn đọc đưa ra câu trả lời.

3. Bậc phản ứng. Một số phản ứng đơn giản

a) Bậc phản ứng :

Bậc riêng phần của phản ứng là trị số riêng rẽ của từng số mũ a, b, ... trong phương trình động học (8.61).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2, 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Bậc toàn phần của một phản ứng là *tổng các số mũ của các chất trong phương trình động học* của phản ứng đó.

Với (8.61) bậc toàn phần n bằng

$$n = a + b + \ldots \qquad (8.64)$$

Trong thực tế cả hai loại bậc phản ứng trên đều được đề cập, tuy nhiên bậc toàn phần được dùng phổ biến hơn.

Trị số của bậc phản ứng có thể nguyên hay thập phân và có thể bằng không (0).

b) Một số phản ứng đơn giản :

Khái niệm phản ứng đơn giản bao hàm hai ý chủ yếu : phản ứng được coi như xảy ra 1 chiều và hệ số chất tham gia trong phương trình bằng số mũ của nồng độ chất đó trong phương trình động học.

Sau đây ta xét một số phản ứng này.

+) Phản ứng một chiều bậc nhất :

Sơ đồ của phản ứng này là : A → Sản phẩm (8.65)

Theo (8.61) ta có :

$$v = kC_A \qquad (8.66a)$$

Kí hiệu nồng độ ban đầu (khi thời gian t = 0) của A là a hay C_o ; nồng độ A bị mất sau thời gian dt là x,

lúc đó $C_A = (a - x)$ (8.67)

Đưa (8.60) và (8.67) vào (8.66a), ta có :

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(a - x)}{dt} = k(a - x) \qquad (8.66b)$$

Biểu thức (8.66b) là dạng vi phân của phương trình động học cho phản ứng này. Biến đổi thích hợp rồi lấy tích phân không xác định (8.66b), ta được :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (8.68)$$

Dạng tích phân này thường được dùng trong phép tính.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100ĐB TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thí dụ 8.13 :

Sự phân hủy N_2O_5 được coi là phản ứng một chiều bậc nhất

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2.$$

(dung môi là cacbon tetraclorua). Phản ứng xảy ra ở 45°C. Nồng độ đầu của N_2O_5 là 2,33 $mol.l^{-1}$; sau 184 giây nồng độ đó giảm mất 0,25$mol.l^{-1}$. Hãy xác định hằng số tốc độ k của phản ứng.

Trả lời : Thay số vào (8.68), chú ý chuyển ln sang lg, ta có

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a - x} = \frac{2,303}{184} \lg \frac{2,33}{2,33 - 0,25}$$

$$k = 6,17.10^{-4}s^{-1}.$$

Thực tế thường gặp các phản ứng một chiều bậc nhất. Ở chương 2 trong phần phản ứng hạt nhân đã đề cập, lả một thí dụ về mức độ phổ biến của loại phản ứng này.

+) Phản ứng một chiều bậc hai

Có hai trường hợp về loại phản ứng này.

Trường hợp 1 : Sơ đồ chung là

$$2A \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (8.69)$$

Hoặc $$A + B \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (8.70)$$

với nồng độ đầu của A, B bằng nhau

Phương trình động học dạng tích phân cho (8.69) hay (8.70) đều là

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a - x)} \qquad (8.71)$$

Trường hợp 2 : Sơ đồ chung như (8.70) nhưng nồng độ đầu của A khác của B. Dạng tích phân của phương trình động học là

$$k = \frac{t}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \qquad (8.72)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Trong đó a > b ; a : nồng độ đầu của A ; b : nồng độ đầu của B.

Thí dụ về phản ứng một chiều bậc hai thường được nêu ra là :

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Khi nồng độ đầu của este và xút bằng nhau, ta xét theo trường hợp 1. Nếu a ≠ b, ta xét theo trường hợp 2.

+) Các loại phản ứng đơn giản khác :

– Có phản ứng bậc 0 : lúc đó v = k.

Thí dụ : Phản ứng thủy phân lượng lớn một este ở trạng thái rắn trong lượng lớn nước.

– Có phản ứng bậc phân số như :

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr.$$

– Phản ứng có bậc từ 3 trở lên ít gặp.

c) Bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm.

4. Thời gian bán hủy

a) Định nghĩa : Thời gian để lượng ban đầu của chất phản ứng mất đi (hay còn lại) một nửa được gọi là thời gian bán hủy hay chu kì bán hủy.

Kí hiệu : $t_{1/2}$ hay $T_{1/2}$ hay τ (đọc là tô).

b) Xét cụ thể : Trong các trường hợp phản ứng đơn giản đã đề cập ở trên, thường chỉ xét thời gian bán hủy đối với phản ứng một chiều bậc nhất.

Từ (8.68), khi thay $x = \frac{a}{2}$, thu được :

$$\tau = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0,6932}{k} \qquad (8.73)$$

Thí dụ 8.14 :

Kết quả nghiên cứu thực nghiệm đồng vị Poloni, khối lượng 210, phóng xạ α cho biết sau 14 ngày độ phóng xạ giảm 6,85%. Hãy xác định :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3, 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– hằng số tốc độ của sự phân hủy phóng xạ đó.

– chu kì hay thời gian bán hủy.

– thời gian để đồng vị đó phân hủy hết 90%.

Trả lời : – Thay số vào (8.68) và biến đổi thích hợp, ta có

$$k = \frac{2,303}{14,0} \lg \frac{100,00}{93,15} = 0,00507 \ (ngày^{-1}).$$

– Đưa trị số k vào (8.73), ta có

$$\tau = t_{1/2} = \frac{0,6932}{0,00507} = 137 \ (ngày)$$

– Đưa trị số của k vào (8.68), ta có

$$t_x = \frac{2,303}{0,00507} \lg \frac{100,0}{10,0} = 454 \ (ngày).$$

Nếu quan tâm đến phản ứng một chiều bậc hai ta chỉ xét trường hợp 1. Thay $x = \frac{a}{2}$ vào (8.71), biến đổi, ta có

$$\tau = t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} \qquad (8.74)$$

II – SƠ LƯỢC VỀ CÁC PHẢN ỨNG PHỨC TẠP VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG. TRẠNG THÁI DỪNG

1. Sơ lược về các phản ứng phức tạp

Cho đến nay quan niệm được nhiều nhà hóa học thừa nhận là : *Phản ứng phức tạp là một phản ứng bao gồm một số phản ứng đơn giản liên hệ với nhau theo một cách thức nào đó.* Động học của phản ứng phức tạp phụ thuộc vào hình thức liên hệ và quan hệ giữa tốc độ của các phản ứng đơn giản được bao gồm.

Để thiết lập được phương trình động học cho phản ứng phức tạp cần dựa vào giả định : *các phản ứng đơn giản xảy ra đồng*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2 & 3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

thời thì độc lập với nhau ; áp dụng được phương trình động học của phản ứng đơn giản cho các phản ứng độc lập này.

Dưới đây ta xét sơ lược một số phản ứng phức tạp thường gặp.

a) Phản ứng song song :

+) Một hoặc một số chất đầu có thể phản ứng theo một số hướng khác nhau.

Sơ đồ chung :

$$\begin{array}{l} \nearrow B \\ A \\ \searrow C \end{array} \qquad (8.75)$$

Thí dụ cụ thể : ở nhiệt độ trung bình, ta có

$$6KClO_3 \begin{array}{l} \nearrow 2KCl + 3O_2 \\ \searrow 3KClO_4 + KCl \end{array}$$

Phản ứng song song thường được đề cập trong Hóa học Hữu cơ, Hóa học phóng xạ.

+) Trong các phản ứng song song đó, *phản ứng chính* sẽ là

– phản ứng có tốc độ lớn nhất ;

– *hoặc phản ứng tạo ra sản phẩm được quan tâm nhất* (mặc dù có thể tốc độ của phản ứng này nhỏ thua tốc độ của phản ứng khác).

b) Phản ứng nối tiếp :

+) Sơ đồ đơn giản nhất của phản ứng nối tiếp có dạng

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D \qquad (8.76)$$

Trong đó :

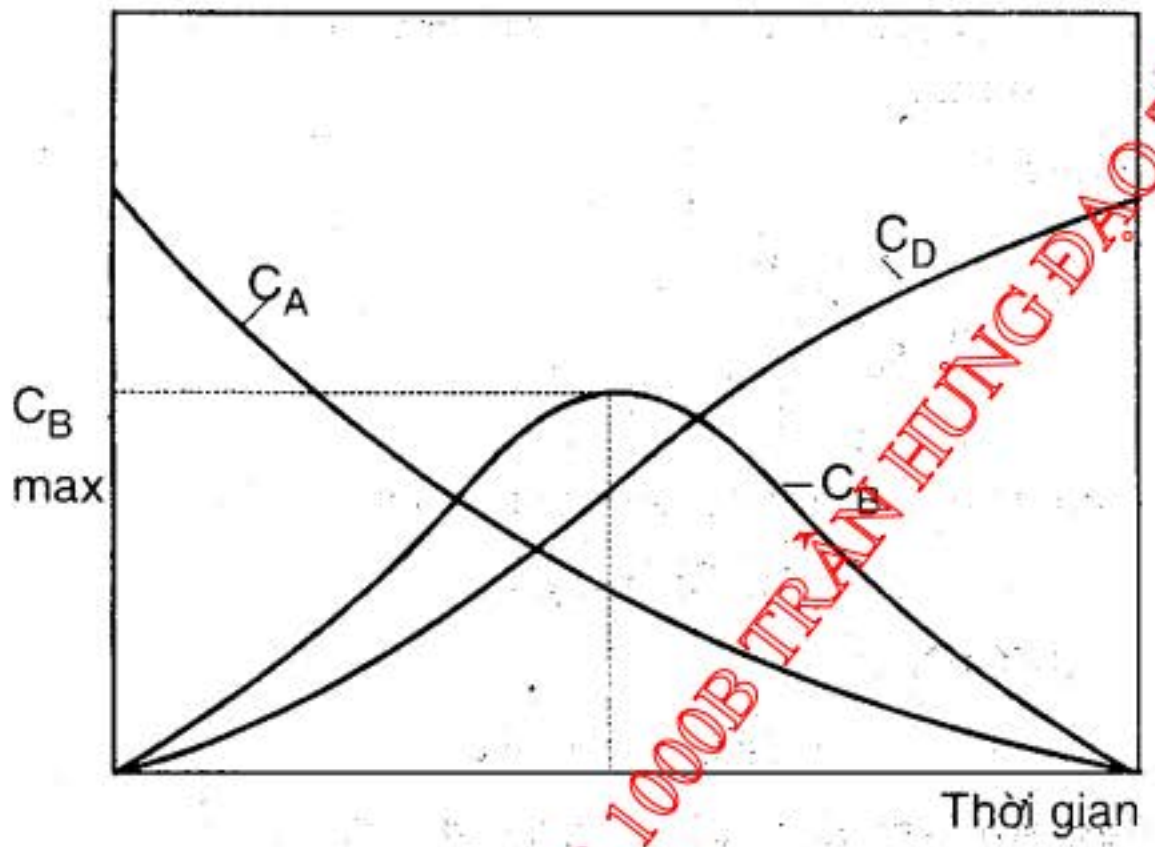
A : chất đầu ; B : chất trung gian ; D : sản phẩm cuối ;

k_1, k_2 là hằng số tốc độ của hai giai đoạn của phản ứng nối tiếp đó.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 100ĐB TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

+) Về mặt động hóa học, *tốc độ của phản ứng nối tiếp được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.*

Sự biến đổi nồng độ của ba chất A, B, D trong phản ứng nối tiếp có thể minh họa bằng sơ đồ đơn giản trong hình 8.1 dưới đây.



Hình 8.1. Minh họa sự biến đổi nồng độ C_A, C_B, C_D trong (8.76).

+) Trong số các phản ứng phức tạp, phản ứng nối tiếp thường gặp nhất. Đó là các phản ứng biến đổi phóng xạ như dãy biến hóa

$$^{234}U \xrightarrow{\alpha} {}^{226}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}Rn \longrightarrow \ldots \longrightarrow {}^{207}Pb.$$

Trong hóa học hữu cơ cũng thường gặp các phản ứng nối tiếp. Đơn giản như phản ứng hóa xà phòng este đietyl oxalat

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{+NaOH} \begin{array}{l} COONa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{+NaOH} \begin{array}{l} COONa \\ | \\ COONa \end{array}$$

(sản phẩm của hai giai đoạn trên còn có C_2H_5OH). Trong bài tập hóa học chúng ta thường gặp các dãy biến hóa hay biến đổi. Đó chính là các phản ứng nối tiếp.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

c) Phản ứng thuận nghịch :

Sơ đồ chung của phản ứng là

$$A + B + ... \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} G + H + ... \qquad (8.77)$$

(Để đơn giản ta coi hệ số các chất đều bằng đơn vị).

Tốc độ phản ứng thuận là $v_t = k_1 C_A C_B ...$ (8.78)

Tốc độ phản ứng nghịch là $v_n = k_2 C_G C_H ...$ (8.79)

Tốc độ của phản ứng thuận nghịch bằng hiệu số tốc độ v_t với v_n :

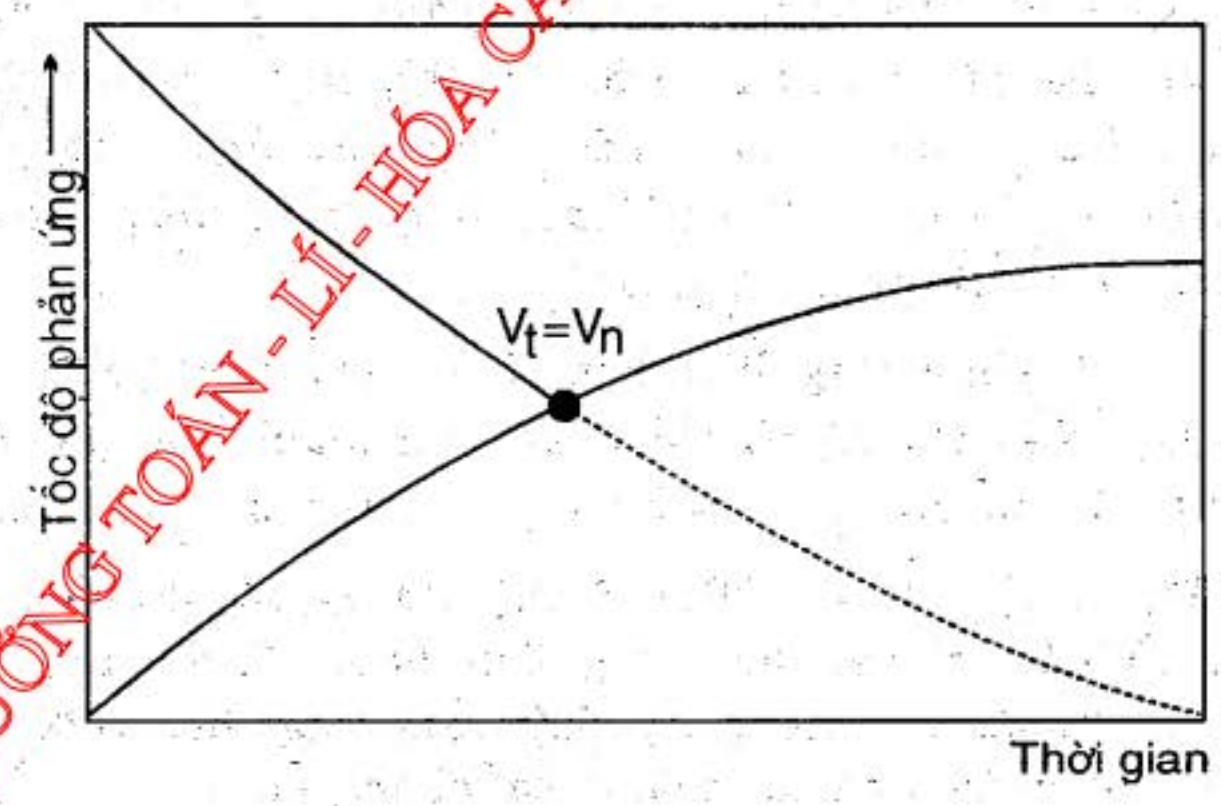
$$v_{tn} = v_t - v_n \qquad (8.80)$$

Sự biến đổi của mối tốc độ v_t, v_n theo thời gian được minh họa trên hình 8.2. Tại thời điểm

$$v_{tn} = 0 \rightarrow v_t = v_n \qquad (8.81)$$

ta có cân bằng hóa học.

+) Như ở phần §8.1 đã đề cập, nói chung cần coi *cân bằng hóa học là một cân bằng nhiệt động.*



Hình 8.2 : Minh họa quan hệ giữa v_t với v_n và vị trí cân bằng hóa học được thiết lập.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Từ đó ta áp dụng được các hệ thức nhiệt động đã nêu trong §8.1 cho cân bằng hóa học.

Một điểm cần nhấn mạnh khác là cân bằng hóa học thuộc dạng *cân bằng động*. Tại vị trí cân bằng đã được thiết lập, các phản ứng thuận và nghịch vẫn xảy ra. Đây là điểm xuất phát để sự tác động các yếu tố nồng độ, nhiệt độ, áp suất gây ảnh hưởng đến vị trí cân bằng, làm cân bằng hóa học chuyển dời theo hướng ta mong muốn.

+) Về nhận thức luận cần biết rằng về nguyên tắc tất cả các phản ứng hóa học đều là phản ứng thuận nghịch. Khi ta nói một phản ứng nào đó "xảy ra hoàn toàn" hay "một chiều" thực tế đó là sự gần đúng do tốc độ phản ứng nghịch quá nhỏ nghĩa là $v_t \gg v_n$ nên trong (8.80) ta có $v_{th} \approx v_t \approx v_{pư}$.

d) Phản ứng liên hợp :

+) Sơ đồ của phản ứng liên hợp có dạng

$$A + B \rightarrow M \qquad (8.82a)$$

$$A + D \rightarrow N \qquad (8.82b)$$

Quan hệ hai phản ứng (a), (b) trong sơ đồ đó là : *một phản ứng chỉ xảy ra được đồng thời với phản ứng kia.* Chẳng hạn (a) chỉ có thể xảy ra đồng thời với (b), nghĩa là *(a) được (b) cảm ứng.* Đó là hiện tượng *cảm ứng hóa học.* Trong sơ đồ (8.82) trên, A được gọi là *chất tác động,* B là *chất nhận,* D là chất *cảm ứng* của phản ứng (a).

Thí dụ về phản ứng liên hợp là sự oxi hóa $FeSO_4$ và HI bằng H_2O_2. Nếu chỉ có HI thì phản ứng không xảy ra, mặc dù lấy lượng rất dư H_2O_2. Còn $FeSO_4$ dễ dàng bị H_2O_2 oxi hóa.

+) Silốp (N.A.Chilov, 1905) là một trong số những nhà hóa học nghiên cứu kĩ về phản ứng liên hợp. Theo ông, khi dựa vào sự phụ thuộc của nồng độ chất cảm ứng theo thời gian có thể chia các phản ứng đó thành ba nhóm sau :

– nồng độ chất cảm ứng giảm với thời gian.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– nồng độ chất cảm ứng không thay đổi theo thời gian. (Các phản ứng thuộc nhóm này còn được gọi là *phản ứng xúc tác* theo nghĩa coi chất cảm ứng như chất xúc tác).

– nồng độ chất cảm ứng tăng (phản ứng *tự gia tốc* hay phản ứng *tự xúc tác*).

e) Liên hệ giữa các phản ứng phức tạp :

Các phản ứng phức tạp trên đây có thể được xem xét theo kiểu riêng rẽ trên. Trong thực tế có sự tổ hợp nhất định một số phản ứng phức tạp với nhau. Ta xét hai trường hợp sau đây để minh họa.

Thí dụ 8.15 : Phản ứng liên hợp tự xúc tác

$$3As_2O_3 + 2HBrO_3 \rightarrow 3As_2O_5 + 2HBr \qquad (8.83)$$

Phản ứng được xúc tác bởi chính một sản phẩm của nó là HBr.

Theo Silốp phản ứng (8.83) gồm *ba phản ứng nối tiếp nhau.*

Trước hết :

$$HBrO_3 + HBr \rightarrow HBrO_2 + HBrO \qquad (a)$$

Sau đó :

$$4HBr + HBrO + HBrO_2 \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \qquad (b)$$

Cuối cùng

$$2Br_2 + As_2O_3 + 2H_2O \rightarrow As_2O_5 + 4HBr \qquad (c)$$

Trong ba giai đoạn đó, giai đoạn (a) là chậm nhất. Tốc độ của toàn bộ phản ứng (8.83) được quyết định bởi tốc độ của (a).

Thí dụ 8.16.

Phản ứng xúc tác men : Theo Maicơnlic – Menten (Mechaelis – Menten) :

$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E + P \qquad (8.84)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN 11 - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong đó S : chất đầu ; E là xúc tác men (enzim)

ES : sản phẩm trung gian

P : sản phẩm cuối cần có.

Về tổng thể ta thấy (8.84) là một phản ứng nối tiếp có hai giai đoạn. Giai đoạn đầu lại là phản ứng thuận nghịch. Như vậy (8.84) bao gồm cả phản ứng song song và phản ứng nối tiếp.

2. Sơ lược về cơ chế phản ứng

a) Phân tử số :

+) *Số phân tử chất tham gia cùng tác động trong một động tác sơ cấp hay một bước của phản ứng để tạo ra sản phẩm được gọi là phân tử số.*

+) Phân tử số có trị *số nguyên*, có thể bằng 1 hoặc 2 ; 3 ; ...

Phân tử số từ 4 trở lên hầu như không gặp.

Phân tử số là khái niệm vi mô, nói chung, khác với bậc phản ứng đã đề cập ở trên.

Quy ước gọi tên như sau :

Phân tử số bằng 1 : phản ứng đơn phân tử.

Phân tử số bằng 2 : phản ứng lưỡng (hai) phân tử.

Phân tử số bằng 3 : phản ứng tam (ba) phân tử.

b) Sơ lược về cơ chế phản ứng

Mong muốn hiểu được một cách chi tiết, cặn kẽ một phản ứng hóa học đã xảy ra như thế nào để điều khiển được nó theo ý muốn là một mong muốn chính đáng của các nhà hóa học. Tiếc thay sự hiểu biết đó không dễ dàng có được ! Đây là một vấn đề thuộc thế giới vi mô, cỡ ion, gốc, nguyên tử, phân tử. Do đó trong nhiều trường hợp có giả thuyết hay giả định về cách thức phản ứng xảy ra, sau đó kiểm chứng bằng thực nghiệm.

Chi tiết của quá trình theo đó phản ứng hóa học xảy ra được gọi là cơ chế của phản ứng.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Nói chung, cơ sở để dự đoán cơ chế của một phản ứng là xét *sự va chạm của các phân tử* (hay tổng quát là tiểu phân) tham gia phản ứng.

Dưới đây ta xét một số trường hợp :

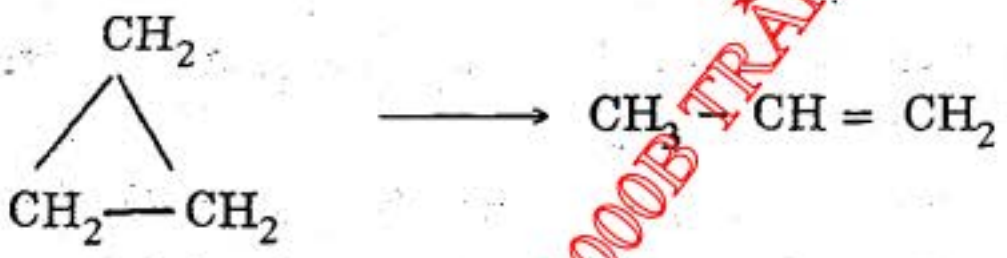
+) *Các phản ứng có một giai đoạn :*

– *Phản ứng đơn phân tử :*

Sơ đồ chung của phản ứng này đã nêu ra ở trên (xem (8.65)) là

$$A \rightarrow \text{sản phẩm}$$

Một thí dụ của loại phản ứng này là sự biến đổi xiclopropan thành propen



Một liên kết C – C trong xiclopropan bị bẻ gãy nên sản phẩm được tạo thành. Tốc độ của phản ứng tỉ lệ với nồng độ của chất đầu. Do đó

$$v = k.C_{\text{xiclopropan}}$$

Đây cũng là phương trình tốc độ của phản ứng một chiều bậc nhất quen thuộc.

– *Phản ứng lưỡng (hai) phân tử :*

Trong loại phản ứng này, chỉ có một giai đoạn, hai phân tử ban đầu *va chạm* với nhau tạo ra sản phẩm.

Thí dụ về phản ứng này là $NO_{(k)} + O_{3\,(k)} \rightarrow NO_{2\,(k)} + O_{2\,(k)}$.

Tốc độ của phản ứng được tính theo phương trình

$$v = kC_{NO}.C_{O_3} \qquad (8.85)$$

Xác suất va chạm giữa hai phân tử là lớn, nên giả định cơ chế lưỡng phân tử phù hợp với kết quả thực nghiệm. Đó cũng là phản ứng bậc hai.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Cũng có các phản ứng lưỡng phân tử khác phù hợp với phản ứng bậc hai đã xét (xem (8.69) → (8.72)) ở trên.

- Rất hiếm các phản ứng một giai đoạn tam (ba) phân tử vì xác suất ba phân tử đồng thời va chạm rất nhỏ.

Thực tế không có phản ứng tứ (bốn) phân tử.

+) *Các phản ứng nhiều giai đoạn :*

Đặc điểm chung ở đây là quy luật động học được thực nghiệm xác nhận không phù hợp với biểu thức rút ra từ phương trình phản ứng hóa học tổng cộng. Nguyên nhân là phản ứng tổng cộng bao gồm các bước hay các giai đoạn. Theo nguyên tắc đã nêu trong phần phản ứng nối tiếp, tốc độ phản ứng phải được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

Để sáng tỏ hơn vấn đề lí thú này, ta xét hai trường hợp sau đây :

- Phản ứng $2N_2O_{5\ (k)} \rightarrow 4NO_{2\ (k)} + O_{2\ (k)}$ (8.86)

Thực nghiệm cho biết đây là phản ứng một chiều bậc nhất, vậy

$$v = kC_{N_2O_5} \qquad (8.87)$$

Nếu theo (8.86) thì phải có $v = kC^2_{N_2O_5}$, nghĩa là phải có bậc hai.

Sự việc trên được giải thích như sau : Sự phân hủy khí N_2O_5 trải qua một số giai đoạn sau đây :

$$\left.\begin{array}{ll} 2[N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3] & \text{(Chậm)} \\ NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2 & \text{(Nhanh)} \\ NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2 & \text{(Nhanh)} \end{array}\right\} \qquad (8.88)$$

Mỗi giai đoạn trong (8.88) còn được gọi là một bước hay *một động tác sơ cấp*. Tập hợp các bước đó tạo thành cơ chế của phản ứng phân hủy N_2O_5. Trong cơ chế đó giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ quá trình ; vậy $v = kC_{N_2O_5}$ như thực nghiệm đã xác định chứ không phải $v = kC^2_{N_2O_5}$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 300B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

- Phản ứng $2NO_{(k)} + Cl_{2\ (k)} \rightarrow 2NOCl_{(k)}$ (8.89)

Phương trình động học của phản ứng này là

$$v = kC^2_{NO}.C_{Cl_2} \quad (8.90)$$

Kết quả đó phù hợp với thực nghiệm.

Nếu như thế, đây sẽ là một phản ứng tam phân tử. Tuy nhiên nếu xét cơ chế thì không phải. Có thể hình dung phản ứng (8.89) diễn ra qua hai giai đoạn hay hai bước. Trước hết có một cân bằng được thiết lập nhanh với hằng số cân bằng K :

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \ ; \ K \ ; \quad \text{(nhanh)}. \quad (8.91a)$$

Tiếp đến là phản ứng lưỡng phân tử, chậm với tốc độ k_2 :

$$N_2O_2 + Cl_2 \rightarrow 2NOCl \ ; \ k_2 \ ; \quad \text{(chậm)}. \quad (8.91b)$$

Kết hợp hai giai đoạn đó ta được phương trình động học (8.90). Cần chú ý ở đây có một giai đoạn xảy ra phản ứng thuận nghịch. Đó là điểm khác biệt giữa phản ứng đang xét so với phản ứng (8.86).

3. Trạng thái dừng

a) Chất trung gian của phản ứng :

Người ta thường gọi *các chất được tạo ra ở giai đoạn trước* trong phản ứng nhiều giai đoạn lại *được dùng trong các giai đoạn tiếp theo, nhưng không phải là sản phẩm phản ứng, là các chất trung gian của phản ứng.*

Các chất trúng gian này thường là các phân tử không thông thường như N_2O_2, NO_3 hay các gốc, các nguyên tử. Về mặt cấu tạo thì các chất trung gian đều ở trạng thái có số lẻ electron hay *có electron chưa ghép đôi*, có thể coi chúng như là các *gốc tự do*. Vì vậy chúng có khả năng phản ứng rất cao, có vai trò rất quan trọng trong phản ứng. Tuy nhiên chúng lại có thời gian tồn tại thường rất ngắn.

Giả định về sự có mặt của chất trung gian được dùng phổ biến trong hóa học.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÝ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

- Như trên đã xét : khi nghiên cứu cơ chế phản ứng, chất trung gian luôn luôn được đề cập đến.

- Trong phản ứng dây chuyền (xem mục 4 sau đây)

- Trong phản ứng polime hóa tạo ra các polime.

b) Trạng thái dừng :

+) Trong các phản ứng có chất trung gian xuất hiện, có quy ước dùng kí hiệu.

v_o : tốc độ tạo ra chất trung gian.

v_p : tốc độ phân hủy hay biến đổi chất trung gian đó.

Trạng thái của một phản ứng phức tạp tại đó tốc độ tạo ra chất trung gian xấp xỉ với tốc độ phân hủy hay biến đổi chất trung gian đó, được gọi là trạng thái dừng.

Ta có thể diễn đạt nội dung đó bằng biểu thức sau đây :

$$v_o \simeq v_p \leftrightarrow v_o - v_p \simeq 0 \qquad (8.92)$$

Nồng độ chất trung gian có mặt ở trạng thái dừng thường được gọi là *nồng độ dừng*.

+) Phương pháp dựa vào trạng thái dừng để giải các phương trình động học của phản ứng phức tạp được gọi là *phương pháp trạng thái dừng* hay *phương pháp nồng độ dừng*.

Để làm sáng tỏ thêm vấn đề này, ta hãy xét thí dụ về việc dùng phương pháp trạng thái dừng xác định nồng độ các chất trung gian trong phản ứng phức tạp oxi hóa Fe^{2+} bằng H_2O_2.

Cơ chế của phản ứng đó được đề nghị như sau :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} Fe^{3+} + OH^- + \dot{O}H$$

$$Fe^{2+} + \dot{O}H \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + OH^-$$

$$\dot{O}H + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} \dot{H}O_2 + H_2O$$

$$\dot{H}O_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{k_4} Fe^{2+} + H^+ + O_2$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Theo nguyên tắc, phải có 4 phương trình vi phân để mô tả động học của phản ứng gồm 4 giai đoạn như trên. Tuy nhiên, khi áp dụng phương pháp nồng độ dừng ta chỉ cần thiết lập 2 phương trình vi phân mô tả động học, còn sẽ có 2 phương trình đại số. Với hệ 4 phương trình đó, ta tính được nồng độ dừng của hai chất trung gian là $\dot{O}H$ và $H\dot{O}_2$. Cụ thể như sau : 2 phương trình vi phân là :

$$\frac{dC_{\dot{O}H}}{dt} = k_1 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2} - k_2 C_{Fe^{2+}} C_{\dot{O}H} - k_3 C_{H_2O_2} C_{\dot{O}H}$$

$$\frac{dC_{H\dot{O}_2}}{dt} = k_3 C_{H_2O_2} C_{\dot{O}H} - k_4 C_{Fe^{3+}} C_{H\dot{O}_2}$$

Áp dụng (8.92) cho nồng độ dừng của hai chất trung gian $\dot{O}H$ và $H\dot{O}_2$ ta được 2 phương trình đại số sau đây :

$$k_1 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2} - k_2 C_{Fe^{2+}} C_{\dot{O}H} - k_3 C_{H_2O_2} C_{\dot{O}H} = 0$$

và

$$k_3 C_{H_2O_2} C_{\dot{O}H} - k_4 C_{Fe^{3+}} C_{H\dot{O}_2} = 0.$$

Từ đó ta rút ra biểu thức tính nồng độ dừng $C_{\dot{O}H}$ và $C_{H\dot{O}_2}$ như sau :

$$C_{\dot{O}H} = \frac{k_1 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2}}{k_2 C_{Fe^{2+}} + k_3 C_{H_2O_2}}$$

$$C_{H\dot{O}_2} = \frac{k_1 k_3 C_{Fe^{2+}} C^2_{H_2O_2}}{k_4 C_{Fe^{3+}} (k_2 C_{Fe^{2+}} + k_3 C_{H_2O_2})}$$

Phương pháp nồng độ dừng được áp dụng rộng rãi trong nghiên cứu động học các phản ứng phức tạp, phản ứng dây chuyền, phản ứng quang hóa, ...

4. Sơ lược về phản ứng dây chuyền

a) Mở đầu

+) Dấu hiệu đặc trưng của phản ứng dây chuyền là :

BỒI DƯỠNG HOÁ - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Bằng một cách nào đó kích thích một tiểu phân làm cho không những tiểu phân đó mà cả một loạt những tiểu phân tương tự khác cũng lần lượt tham gia vào phản ứng, phản ứng diễn ra mãnh liệt.

+) Trong phản ứng dây chuyền có sự xuất hiện các tiểu phân hoạt động – chất trung gian – là phân tử bị kích thích, nguyên tử tự do, gốc tự do, ... Kết quả của sự tương tác giữa các phân tử chất đầu với các tiểu phân hoạt động tạo ra sản phẩm của phản ứng và cả các chất trung gian đó. Các chất trung gian này lại tác dụng với phân tử chất đầu làm cho phản ứng diễn biến xa hơn.

b) Các giai đoạn của phản ứng dây chuyền

Kết quả nghiên cứu cho thấy trong phản ứng dây chuyền tương tác giữa các phân tử, các tiểu phân hoạt động xảy ra phức tạp hơn nhiều so với cách mô tả theo các phương trình phản ứng hóa học thông thường.

Tuy nhiên để thuận lợi cho việc nghiên cứu động học, có thể hình dung *một phản ứng dây chuyền gồm ba giai đoạn*. Để làm thí dụ, ta hãy xét phản ứng tổng hợp hiđro clorua HCl từ Cl_2 và H_2 dưới tác dụng của bức xạ Mặt Trời.

Sơ đồ ba giai đoạn của phản ứng này được mô tả như sau :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot} \quad : \text{giai đoạn khởi đầu hay mở mạch.}$$

$$\left.\begin{aligned} Cl^{\cdot} + H_2 &\longrightarrow HCl + H^{\cdot} \\ H^{\cdot} + Cl_2 &\longrightarrow HCl + Cl^{\cdot} \end{aligned}\right\} \quad : \text{giai đoạn phát triển mạch}$$

...

$$2Cl^{\cdot} \longrightarrow Cl_2 \quad : \text{giai đoạn ngắt mạch.}$$

Ở một số phản ứng dây chuyền trong giai đoạn phát triển mạch còn có sự phân nhánh. Đó là các *phản ứng dây chuyền có phân nhánh*. Các phản ứng hạt nhân là thí dụ điển hình về các phản ứng dây chuyền phân nhánh.

Nói chung phản ứng dây chuyền thường gây ra *sự nổ*.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

III – SƠ LƯỢC VỀ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG. NĂNG LƯỢNG HOẠT ĐỘNG HÓA

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Phương trình Arêniuxơ

Tốc độ của phản ứng hóa học chịu ảnh hưởng của một số yếu tố chủ yếu : bản chất của chất, bề mặt tiếp xúc, nồng độ, nhiệt độ, ... Ảnh hưởng của nồng độ được phản ánh trong phương trình động học đã xét ở trên.

Ở đây xét một số điểm chủ yếu về ảnh hưởng của nhiệt độ.

a) Cho đến nay quan niệm được thừa nhận rộng rãi là : phản ứng hóa học xảy ra được là nhờ *va chạm có hiệu quả* giữa các tiểu phân tham gia phản ứng. Đương nhiên số va chạm có hiệu quả càng nhiều (trong 1 đơn vị thời gian, trong 1 đơn vị thể tích ; 1 đơn vị khối lượng hay 1 đơn vị bề mặt) thì phản ứng càng xảy ra nhanh hơn. Số va chạm có hiệu quả, nói chung, tỉ lệ thuận với tốc độ chuyển động của các tiểu phân ; quy luật này đặc biệt đúng với các phản ứng ở pha khí. Đến lượt nó, tốc độ chuyển động này chịu ảnh hưởng mạnh của nhiệt độ. Nói chung khi nhiệt độ tăng thì tốc độ chuyển động nhiệt của các tiểu phân tăng.

Như vậy xét về mặt định tính ta thấy có quy luật chung là : *Sự tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng.*

b) Quy tắc Van Hốp (Van Hoff) : Một quy luật định lượng đơn giản được Van Hốp tổng kết từ thực nghiệm là :

Ở khoảng nhiệt độ gần nhiệt độ phòng, khi tăng nhiệt độ thêm 10°C tốc độ phản ứng tăng từ 2 → 4 lần.

Kí hiệu γ (đọc là gama) được gọi là *hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng*. $\gamma = 2 \rightarrow 4$ (lần).

Thí dụ 8.17 :

Một phản ứng hóa học có tốc độ k ở nhiệt độ T_1. Khi nhiệt độ tăng tới T_2 tốc độ đạt tới k'. Hãy thiết lập biểu thức tính k'.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Trả lời : Nhiệt độ tăng thêm là $\Delta T = T_2 - T_1$.

Số lần nhiệt độ tăng thêm là $n = \Delta T : 10$

Dùng hệ số nhiệt độ theo Van Hốp là γ, ta có :

$$k' = \gamma^n k \qquad (8.93)$$

c) Phương trình Arêniuxơ (Arrhenius)

Quy luật định lượng tổng quát hơn về liên hệ giữa nhiệt độ với tốc độ phản ứng được biểu thị trong phương trình Arêniuxơ như sau :

$$k = Ae^{-E_a/RT} = A \exp(-E_a/RT) \qquad (8.94)$$

Trong đó :

A là thừa số Arêniuxơ, đặc trưng cho mỗi phản ứng.

e là cơ số logarit Nepe (e = 2,7183).

R là hằng số khí ; $R = 1{,}987\ cal.mol^{-1}.độ^{-1}$ hay

$$R \simeq 8{,}31\ J.mol^{-1}.độ^{-1}.$$

T là nhiệt độ (theo thang Kenvin)

E_a là năng lượng hoạt động hóa (xem phần sau đây).

Trong thực tế người ta thường dùng (8.94) dưới một trong hai dạng sau đây, đặc biệt là khi làm toán :

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2{,}303RT} \qquad (8.95)$$

Đưa số liệu thực nghiệm vào phương trình (8.95) ta sẽ xác định được A và E_a của phản ứng.

Từ (8.95) ta có một dạng khác :

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2{,}303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \qquad (8.96)$$

Trong đó k_1, k_2 là hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_1 và T_2 tương ứng.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thí dụ 8.18 :

Hãy xét ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ đến sự thay đổi tốc độ phản ứng với một phản ứng có năng lượng hoạt động hóa $E_a = 50\ kJ.\ mol^{-1}$ khi tăng nhiệt độ

a) Từ 300*K* lên tới 320*K*

b) Từ 300*K* lên tới 400*K*.

Trả lời : Dùng (8.96)

$$a)\ \lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{50.10^3}{2,303.8,31}.\frac{(320-300)}{320.300} \rightarrow \frac{k_2}{k_1} \simeq 3,5 \qquad (a)$$

$$b)\ \lg\frac{k_2'}{k_1} = \frac{50.10^3(400-300)}{2,303.8,31.400.300} \rightarrow \frac{k_2'}{k_1} \simeq 150 \qquad (b).$$

Nếu lấy mức cứ tăng thêm 10 độ làm 1 chuẩn, thì

– Trường hợp (a) nhiệt độ tăng thêm $20^o \rightarrow$ 2 chuẩn $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng 3,5 lần

– Trường hợp (b) nhiệt độ tăng thêm $100^o \rightarrow$ 5 chuẩn $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng 150 lần.

2. Năng lượng hoạt động hóa

a) Khái niệm :

Năng lượng dư so với năng lượng trung bình vốn có của tiểu phân tham gia phản ứng mà các tiểu phân này cần để cho phản ứng xảy ra được, gọi là năng lượng hoạt động hóa.

Kí hiệu năng lượng hoạt động hóa là E_a.

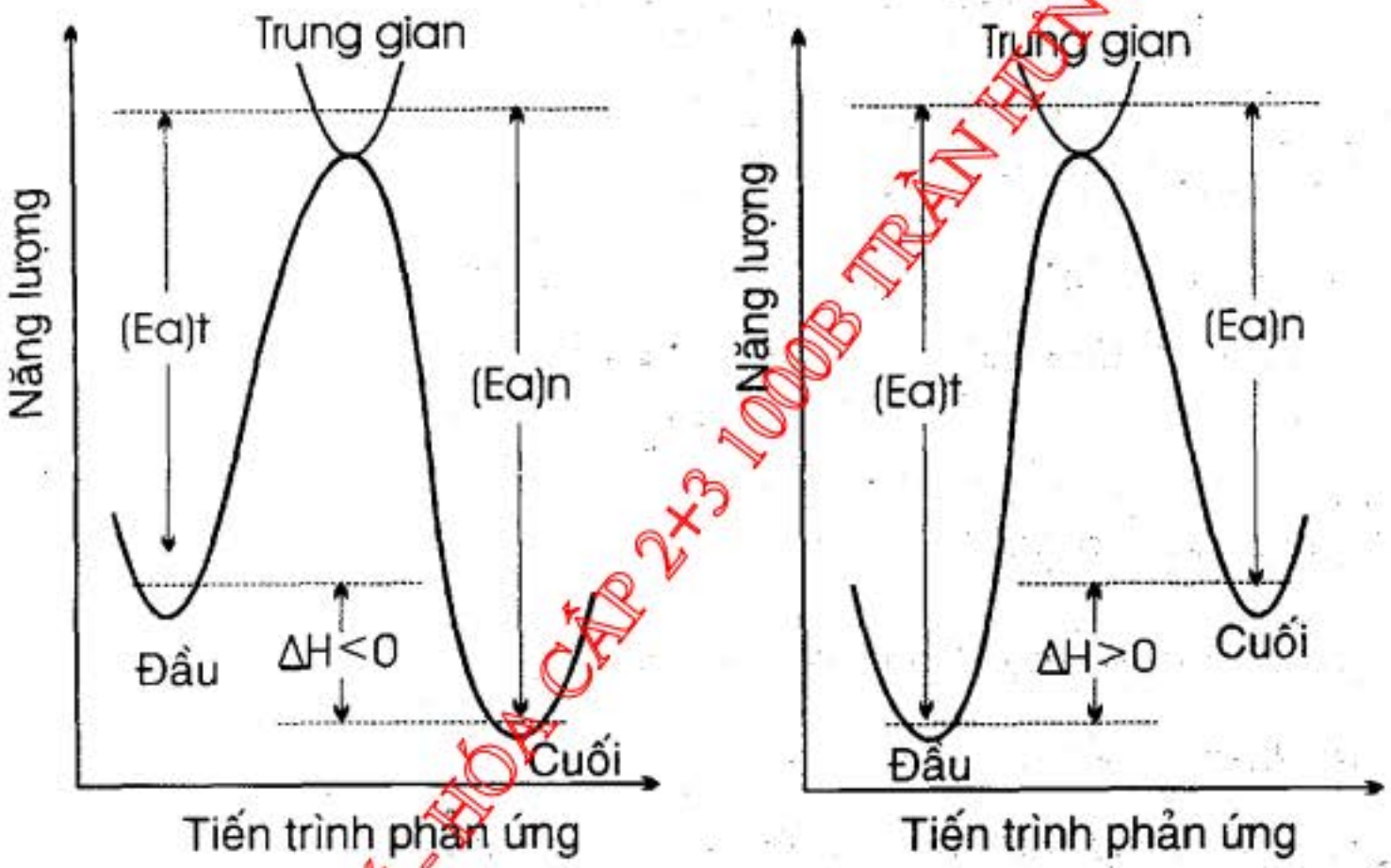
Một cách hình ảnh người ta hình dung như sau : Để thực hiện được va chạm có hiệu quả dẫn đến phản ứng, các tiểu phân ban đầu phải vượt qua được một hàng rào năng lượng ; đỉnh của hàng rào đó là năng lượng hoạt động hóa E_a. Như vậy phản ứng có năng lượng hoạt động hóa E_a càng thấp càng dễ xảy ra.

BỒI DƯỠNG TOÁN + LÍ + HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

b) Liên hệ giữa năng lượng hoạt động hóa E_a và nhiệt phản ứng ΔH

Một cách tổng quát có hai trường hợp của liên hệ này ứng với :

- Phản ứng tỏa nhiệt (hình 8.3a) ;
- Phản ứng thu nhiệt (hình 8.3b).



Hình 8.3 : Minh họa sự liên hệ giữa năng lượng hoạt động hóa E_a với nhiệt phản ứng ΔH.

Kí hiệu $(E_a)_t$: năng lượng hoạt động hóa của phản ứng thuận.

$(E_a)_n$: năng lượng hoạt động hóa của phản ứng nghịch.

Đầu : chất đầu (tham gia phản ứng).

Trung gian : sản phẩm hay chất trung gian.

Cuối : chất cuối của phản ứng (sản phẩm cuối cùng).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

c) Năng lượng hoạt động hóa E_a chủ yếu được xác định từ thực nghiệm. Nó cũng có thể được tính bằng lí thuyết.

Ghi chú : Trong nghiên cứu thấy hiện tượng : có trường hợp một số tiểu phân chưa có năng lượng dư đạt tới năng lượng hoạt động hóa nhưng vẫn tham gia được phản ứng. Người ta gọi đó là "hiệu ứng đường hầm".

IV – SƠ LƯỢC VỀ XÚC TÁC

1. Một số vấn đề chung

a) Khái niệm : Xúc tác là những chất làm thay đổi tốc độ phản ứng ; sau phản ứng các chất này không thay đổi về thành phần hóa học và số lượng.

b) Phân loại : Có một số căn cứ khác nhau

+) Dựa vào cách tác dụng hay trạng thái :

– Xúc tác đồng thể : chất xúc tác cùng pha với chất phản ứng.

Chẳng hạn

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_{4\,đ}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

– Xúc tác dị thể : chất xúc tác khác pha với chất phản ứng.

Chẳng hạn : $3H_2 + N_2 \underset{500^\circ C;\,1000\,atm}{\overset{Fe}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$

+) Dựa vào đặc điểm hóa học :

– Xúc tác axit – bazơ

$$A + B \xrightarrow{H^+} AB.$$

– Xúc tác men (xem phần sau).

+) Dựa vào tác dụng :

– Xúc tác dương : làm tăng tốc độ phản ứng (xem các thí dụ nêu trên). Thường xét loại xúc tác này.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

– Xúc tác âm : kìm hãm tốc độ phản ứng.

Chẳng hạn chất ức chế chống ăn mòn hay chất làm chậm nơtron trong phản ứng dây chuyền phân hạch hạt nhân.

– Phản ứng tự xúc tác.

Một chất tham gia phản ứng có thêm vai trò xúc tác như C_6H_5COOH trong

$$C_2H_5OH + C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O$$

Một chất tạo thành có tác dụng xúc tác như CH_3COOH trong

$$CH_3COOC_2H_5 + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH.$$

c) Một số chất liên quan đến chất xúc tác

+) Chất độc xúc tác : Sự có mặt của chất này làm giảm hoặc mất hoạt tính của chất xúc tác.

Chẳng hạn sự có mặt của một trong các chất H_2S, HCN thường gây ra ngộ độc xúc tác.

+) Chất tăng cường xúc tác : Sự có mặt của các chất này làm hoạt tính xúc tác tăng lên.

Chẳng hạn hoạt tính xúc tác của Fe trong phản ứng tổng hợp NH_3 sẽ được tăng cường khi có thêm lượng nhỏ hỗn hợp K_2O và Al_2O_3.

d) Sơ lược về vai trò của xúc tác dương

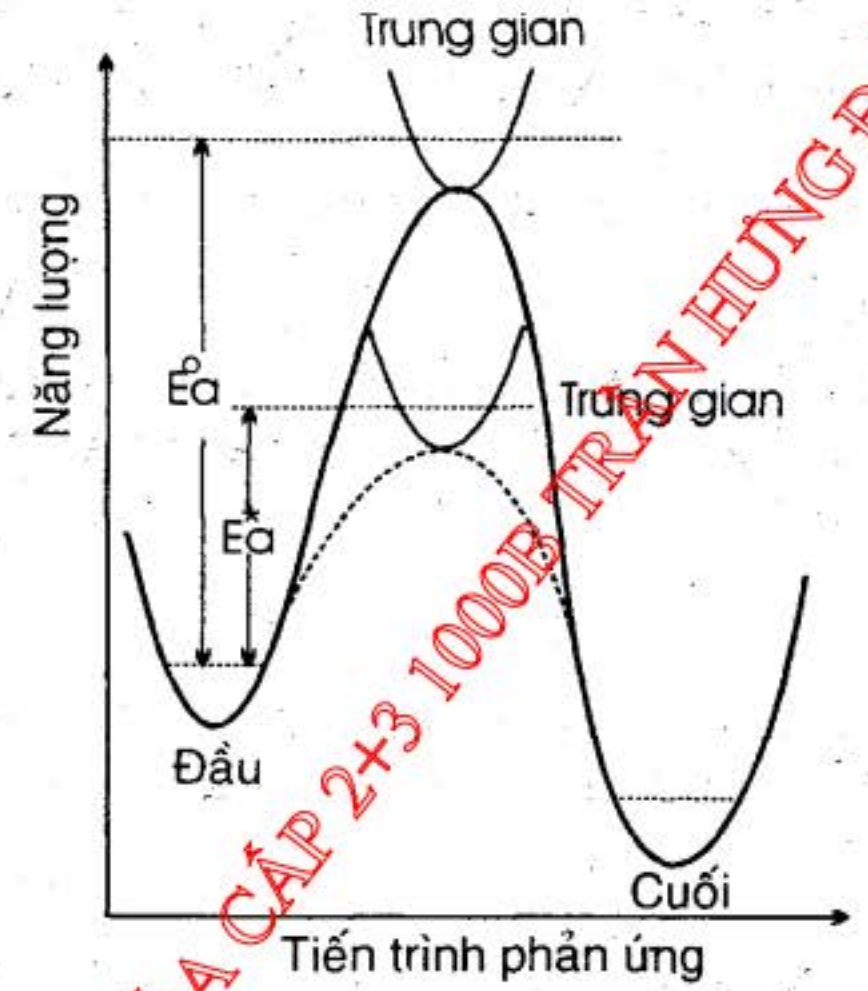
Trong thực tế ta thường chú ý đến loại xúc tác này.

+) Xúc tác không làm chuyển dời vị trí cân bằng hóa học. Về hình thức ta dễ hình dung ra kết quả đó vì xúc tác làm tăng đồng thời tốc độ cả phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

+) Xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng, làm cho phản ứng xảy ra dễ dàng hơn khi không có xúc tác. Vấn đề này được lí giải sơ lược như sau : xúc tác tạo với chất tham gia phản ứng một sản phẩm trung gian mà sản phẩm này tồn tại được ở mức năng lượng thấp hơn so với đỉnh hàng rào năng lượng khi chưa có xúc tác. Nói một cách khác, sự xúc tác làm giảm năng lượng hoạt động hóa của phản ứng. Do vậy, phản ứng có xúc

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

tác dễ xảy ra hơn so với không có xúc tác. Nội dung trên được minh họa bằng sơ đồ đơn giản trong hình 8.4 sau đây.



Hình 8.4 : Minh họa tác dụng của xúc tác dương

E_a^o : Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng không có xúc tác.

E_a^* : Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng đó khi có xúc tác.

Các kí hiệu khác có ý nghĩa như trong hình 8.3.

Về mặt định lượng, ta có thể lập luận như sau để thấy vai trò của xúc tác dương. Áp dụng phương trình Arêniuxơ (8.94) cho hai trường hợp này, ta thấy :

$$k_o = A.e^{-E_a^o/RT} \; ; \; k_X = A'e^{-E_a^*/RT}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Với cùng một phản ứng nên có thể coi A ≃ A' nên

$$k_X/k_o \simeq e^{(E_a^o - E_a^*)/RT} = e^{\Delta E/RT} \qquad (8.97)$$

Thông thường $\Delta E \geqslant 10.000\ cal.mol^{-1}$ và cho rằng phản ứng xảy ra ở 600*K*, ta có

$$k_X/k_o = e^{10000/1,987.600} \simeq e^8 \simeq 2,7^8 \text{ (lần !)}$$

Tốc độ phản ứng có xúc tác (k_X) lớn hơn tốc độ phản ứng đó mà không xúc tác (k_o) vào khoảng $2,7^8$ lần !

2. Sơ lược về động học phản ứng có xúc tác dương

a) Xét phản ứng đơn phân tử

Để có ý niệm về vấn đề này, ta xét trường hợp đơn giản nhất sau đây trong đó A, B chỉ chất đầu và sản phẩm của phản ứng, X chỉ xúc tác :

$$A \xrightarrow{X} B \qquad (8.98)$$

Theo lí thuyết phức chất hoạt động (là một trong các lí thuyết về động hóa học) thì sơ đồ của cơ chế phản ứng này như sau :

$$A + X \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AX^* \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} B + X \qquad (8.99)$$

Thực hiện các phép biến đổi thích hợp đối với phương trình động học và nhiệt động cho các giai đoạn của (8.99), áp dụng điều kiện :

$k_4 \ll k_3$; $k_1 C_A \ll k_2$; cuối cùng thu được phương trình động học cho (8.99) là

$$v = -\frac{dC_A}{dt} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_X^o \qquad (8.100)$$

trong đó k_1, k_2, k_3 là các hằng số tốc độ các phản ứng trong sơ đồ (8.99).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

C_A : Nồng độ chất A tại thời điểm đang xét.

C_X^o : Nồng độ chất xúc tác X có ban đầu.

Sự có mặt của C_X^o trong (8.100) nói lên vai trò làm tăng tốc độ phản ứng của chất xúc tác. Tuy nhiên không thể cần C_X^o lớn vì k_3 trong (8.99) rất bé (tức là giai đoạn biến đổi chất trung gian AX^* thành sản phẩm B xảy ra chậm).

b) Xét phản ứng men

Sơ đồ đơn giản nhất của phản ứng này có dạng tương tự (8.99) là

$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (SE)^* \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} P + E$$

Trong đó E là men, P là sản phẩm ; $(SE)^*$ được gọi là phức chất men – đối chất. Kết quả khảo sát động học cũng như ở điểm a) trên.

§8-3. ĐẠI CƯƠNG VỀ ĐIỆN HÓA HỌC

I – PIN. SỨC ĐIỆN ĐỘNG. THẾ ĐIỆN CỰC

1. Pin. Sức điện động

a) Đối với phản ứng hóa học

$$aA + bB + ... \rightleftharpoons kK + lL + ... \qquad (8.101)$$

Cơ sở nhiệt động lực hóa học cho biểu thức

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\frac{C_K^k . C_L^l ...}{C_A^a . C_B^b ...} \qquad (8.102)$$

Các kí hiệu ΔG, RT, ln đã quen biết.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Cần lưu ý các nồng độ C (nếu xét chính xác phải là hoạt độ a) của các chất tại thời điểm bất kì và nhận giá trị cụ thể phù hợp với thời điểm đó.

Khi *phản ứng* (8.101) *làm cơ sở cho một pin* điện (gọi tắt là pin) thì giữa sức điện động (viết tắt là sđđ) hay hiệu thế điện động của pin này với ΔG tính theo (8.102) có liên hệ :

$$\Delta G = -nFE_{pin} \qquad (8.103)$$

Trong đó

E_{pin} *là sđđ của pin*, biểu thị bằng Von (viết tắt là V),

F là số Faraday ; $F \simeq 96500C$.

n là số electron tham gia vào sự khử hoặc sự oxi hóa (sau khi đã có phương trình phản ứng oxi hóa khử).

Phản ứng hóa học (8.101) *làm cơ sở cho pin được gọi là mạch điện hóa học.*

Pin là dụng cụ trong đó năng lượng của phản ứng hóa học – thường là phản ứng oxi hóa khử – *chuyển thành năng lượng dòng điện.*

Từ (8.102) ta dễ dàng thấy rằng khi

$$C_K = C_L = \ldots = C_A = C_B = \ldots = 1{,}0 \qquad (8.104)$$

(Nồng độ tất cả các chất có mặt trong phản ứng bằng nhau và bằng đơn vị) thì

$$\Delta G = \Delta G^o \qquad (8.105)$$

Như vậy ở đây ΔG^o *có một ý nghĩa cụ thể là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng khi nồng độ tất cả các chất có mặt trong phản ứng đó bằng nhau và bằng đơn vị* (tại nhiệt độ T, áp suất P = 1 atm). Từ (8.103) ta có :

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pin} \qquad (8.106)$$

E^o *được gọi là sđđ tiêu chuẩn của pin đang xét.*

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đưa (8.103) và (8.106) vào (8.102), biến đổi thích hợp, ta có

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_K^k C_L^l \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots} \qquad (8.107a)$$

Khi xét tại t = 25°C hay T = 298K, thay giá trị đã biết của các kí hiệu, chuyển ln sang lg, ta có :

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_K^k C_L^l \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots} \qquad (8.107b)$$

(8.107) được gọi là *phương trình Nec* (Nernst) *về sđđ*.

b) Sđđ E của pin phụ thuộc vào bản chất mạch điện hóa làm cơ sở cho pin, nồng độ các chất, nhiệt độ, áp suất tác dụng lên hệ (đặc biệt khi có chất khí trong phương trình (8.101)). *Phương trình Nec cho biết* một liên hệ quan trọng nhất trong số các phụ thuộc đó, là *sự phụ thuộc của E vào nồng độ C*. Đây là một trong số ít phương trình quan trọng bậc nhất trong điện hóa học.

c) Ta xét một mạch điện hóa học rất quen thuộc là mạch Đanien – Jacôbi :

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+} \qquad (8.108)$$

(Muối được dùng thường là sunfat : $CuSO_4$, $ZnSO_4$; cũng có thể dùng $CuCl_2$, $ZnCl_2$ hay một muối tan khác, do đó chúng ta viết Cu^{2+}, Zn^{2+} cho tổng quát).

Để thu được dòng điện từ phản ứng (8.108) ta phải bố trí thích hợp vị trí các *nửa hay bán phản ứng*

$$Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+} \text{ hoặc } Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad (a)$$

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^o \text{ hoặc } Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^o - 2e \qquad (b)$$

Trong trường hợp mạch Đanien – Jacôbi, sơ đồ đó như sau :

$$Zn \mid Zn^{2+}\ (C) \parallel Cu^{2+}\ (C) \mid Cu \qquad (8.109a)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Nếu cụ thể ta dùng muối sunfat thì viết

$$Zn \mid ZnSO_4\ (C) \mid\mid CuSO_4\ (C) \mid Cu \qquad (8.109b)$$

(8.109) được gọi là *sơ đồ mạch điện hóa* hay *sơ đồ pin*. Quy ước các kí hiệu trong sơ đồ pin như sau :

- vạch thẳng đứng | chỉ ranh giới hai pha : pha rắn kim loại và pha lỏng dung dịch.

- hai vạch thẳng đứng || chỉ ranh giới hai pha lỏng mà hai pha lỏng đó liên hệ với nhau bằng một *cầu muối làm cầu nối* (xem hình 8.5 sau đây).

- chữ C chỉ nồng độ dung dịch muối được dùng trong mạch điện hóa học đó.

Đến đây có hai vấn đề được đặt ra : Dựa vào cơ sở nào để viết sơ đồ pin ? Sức điện động của pin - E_{pin} - được xác định như thế nào ?

Câu trả lời cho vấn đề thứ nhất như sau : Ta biết rằng pin là dụng cụ trong đó năng lượng của phản ứng hóa học biến thành năng lượng dòng điện. Vậy *phản ứng hóa học dùng làm cơ sở của pin phải là phản ứng tự xảy ra ở điều kiện được xét*. Theo (8.17) phản ứng này có $\Delta G < 0$. Theo (8.103)

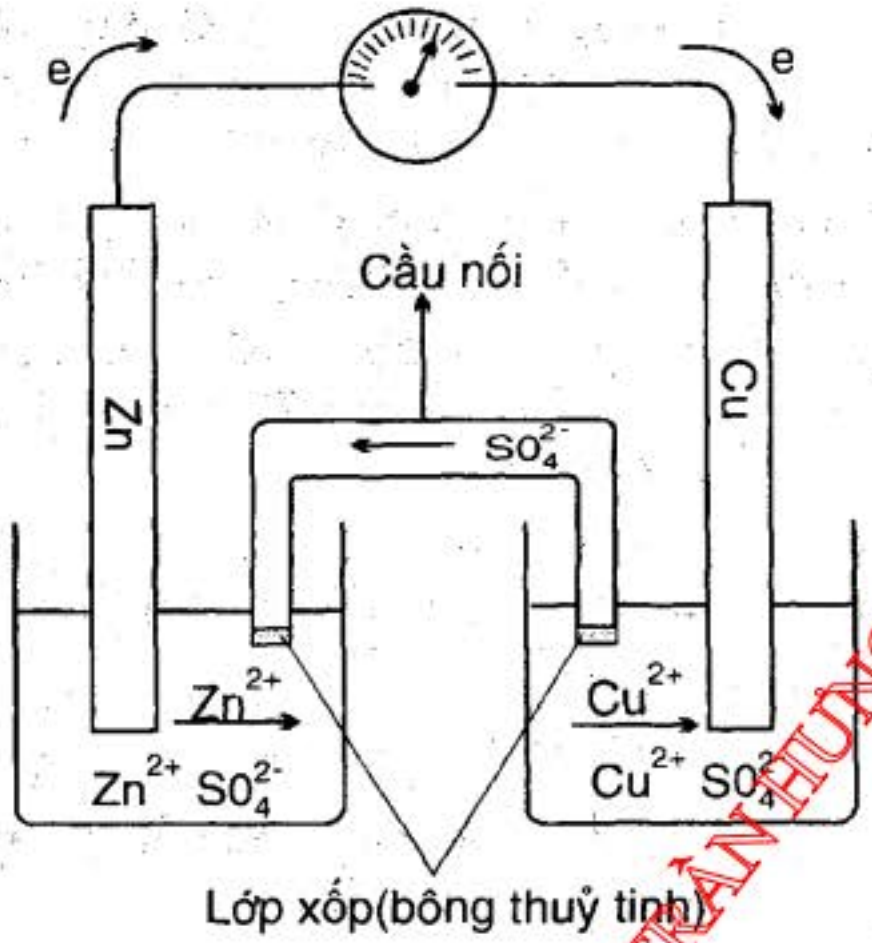
$$E_{pin} > 0 \qquad (8.110)$$

Từ đó, ta có quy ước sau đây :

> *Sức điện động của pin, E_{pin} sẽ dương ($E_{pin} > 0$), nếu khi pin làm việc trong sơ đồ pin, các cation chuyển dời từ trái sang phải, trong dây dẫn các electron cũng chuyển dời theo chiều đó.* (8.111)

Hình 8.5 sau đây minh họa quy ước này đối với pin Đanien - Jacôbi.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Hình 8.5 : Sơ đồ cấu tạo và sự chuyển dời của cation và electron khi pin Đanien – Jacôbi làm việc.

(Cầu nối được tạo ra bằng ống thủy tinh bên trong chứa thạch được tẩm dung dịch bão hòa của chất điện li thích hợp, thường là dung dịch KCl. Hai đầu của cầu nối đều có lớp xốp để SO_4^{2-} có thể đi qua, thường là bông thủy tinh. Cầu nối thường được gọi là cầu muối).

Cần lưu ý quy ước (8.111) cũng áp dụng cho cả E^o_{pin}, nghĩa là khi phản ứng trong pin tự xảy ra ứng với điều kiện có E^o_{pin} thì

$$E^o_{pin} > 0 \qquad (8.110)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
A1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trước khi chuyển sang mục 2, để giải đáp vấn đề thứ hai đã nêu ra ở trên, ta xét sơ lược sự *phân loại các mạch điện hóa học hay các pin*. Có một số căn cứ.

+) Dựa vào *cơ sở tạo ra nguồn điện của pin* : Theo căn cứ này ta có hai loại mạch điện hóa học hay hai loại pin.

– Mạch hóa học hay pin hóa học : Khi pin làm việc có phản ứng oxi hóa khử xảy ra. Thí dụ pin Đanien – Jacôbi đã nêu ở trên. Đây là loại chủ yếu.

– Mạch nồng độ hay pin nồng độ : pin làm việc dựa vào sự san bằng nồng độ của một chất điện li hay hỗn hống.

Chẳng hạn pin nồng độ :

$$M \mid M^{n+}\ (C_1) \parallel M^{n+}\ (C_2) \mid M \qquad (8.112)$$

Khi pin làm việc xảy ra các nửa phản ứng sau :

Bên trái $\quad M - ne \rightarrow M^{n+}$

Bên phải $\quad M^{n+} + ne \rightarrow M$

Tổng cộng : $\quad M^{n+}\ (C_2) \rightarrow M^{n+}\ (C_1)$

Như vậy pin làm việc tạo ra nguồn điện nhờ $M^{n+}\ (C_2) \rightarrow$ $\rightarrow M^{n+}\ (C_1)$. (Bạn đọc kiểm tra xem liệu E_{pin} dương hay âm ? Điều kiện về C_1, C_2 ?)

+) Dựa vào đặc điểm của phản ứng hóa học làm cơ sở cho pin : Chia ra hai loại :

– Mạch hóa học hay pin hóa học *thuận nghịch* : Phản ứng hóa học làm cơ sở của pin xảy ra được theo hai chiều ngược nhau. Chẳng hạn pin Đanien – Jacôbi.

Khi tạo ra dòng điện nhờ phản ứng : $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$.

Khi có nguồn điện ngoài đủ lớn mắc vào thì

$$Zn + Cu^{2+} \leftarrow Zn^{2+} + Cu.$$

(Thực tế không xét chiều ngược lại này !)

Đề nghị bạn đọc nêu ra nhận xét : phản ứng hóa học xảy ra trong trường hợp nào làm cơ sở cho pin hóa học thuận nghịch này ?

– Mạch hóa học hay pin hóa học không thuận nghịch : Phản ứng hóa học làm cơ sở cho pin không xảy ra thuận nghịch (đủ

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2×3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

mức cần thiết). Làm dẫn chứng cho trường hợp này là pin Vonta (Volta) quen thuộc với sơ đồ

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Cu \qquad (8.113)$$

Cơ sở cho pin này làm việc là phản ứng hóa học :

Ở nửa bên trái : $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

Ở nửa bên phải : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$

Tổng cộng là $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$.

Nếu có nguồn điện bên ngoài đủ lớn được mắc vào sẽ không xảy ra quá trình ngược với quá trình ở trên.

+) Dựa vào cách sắp xếp trong pin : Thường chia thành hai loại như sau.

– Pin không nối lỏng : Cả hai điện cực cùng nhúng vào một dung dịch điện li. Chẳng hạn pin có sơ đồ (8.113) trên đây.

– Pin có nối lỏng : Trong pin này hai dung dịch khác nhau ở hai phía tiếp xúc với nhau qua vách ngăn xốp hay qua cầu muối (cầu nối). Chẳng hạn pin Đanien – Jacôbi hay pin nồng độ (8.112) ở trên.

+) Ngoài ra còn có một số cách phân loại khác như phân biệt pin với ăcquy ; pin nhiên liệu, pin khô, ...

2. Điện cực và thế điện cực

a) Sức điện động và thế điện cực

Nhìn vào sơ đồ mạch điện hóa (hay sơ đồ pin) – chẳng hạn sơ đồ (8.109) hay (8.112) – hoặc nhìn vào hình 8.5, ta đều thấy : Trong một pin, có các ranh giới tiếp xúc giữa các pha khác nhau. Về nguyên tắc *sức điện động của một pin – E_{pin} – bằng tổng trị số các bước nhảy thế ở tất cả các ranh giới pha có trong pin.*

Việc xác định các bước nhảy thế phải được tiến hành cho từng mạch điện hóa. Để làm thí dụ ta xét pin Đanien – Jacôbi.

$$Zn \mid ZnSO_4\ (C) \mid\mid CuSO_4\ (C) \mid Cu$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Theo chiều từ trái sang phải của sơ đồ trên ta có các bước nhảy thế trên ranh giới tiếp xúc hai pha cạnh nhau như sau (trị số của mỗi bước nhảy thế được kí hiệu là E_L) :

- Cu | Zn (giả thiết nối trực tiếp hai cực với nhau) có E_1
- Zn | $ZnSO_4$ (C) có E_2
- $ZnSO_4$ (C) || $CuSO_4$ (C) có E_3
- $CuSO_4$ (C) | Cu có E_4.

Vậy $E_{pin} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$

Thực tế không xác định được trị số E_i của tất cả các bước nhảy thế đó. Vì vậy không thể xác định được giá trị tuyệt đối sđđ E_{pin}.

Trong bất cứ sơ đồ pin nào cũng đều có hai phần : bên trái, bên phải. Chẳng hạn pin Đanien – Jacôbi có

phần bên trái Zn | $ZnSO_4$ (C) hay Zn | Zn^{2+}

phần bên phải Cu | $CuSO_4$ (C) hay Cu | Cu^{2+}

(Nếu chú ý đến thứ tự được ghi trong sơ đồ pin thì phần bên phải được viết là $CuSO_4$ (C) | Cu hay Cu^{2+} | Cu). Người ta gọi mỗi phần đó là *một điện cực*. Vậy ta có điện cực bên trái, điện cực bên phải. Ta biểu thị quy ước đó với pin Đanien – Jacôbi như sau :

$$\underbrace{Zn \mid ZnSO_4\ (C)}_{\text{Điện cực bên trái}} \quad || \quad \underbrace{CuSO_4\ (C) \mid Cu}_{\text{Điện cực bên phải}} \qquad (8.114)$$

(ở đây là điện cực kẽm) (ở đây là điện cực đồng)

Trong điện hóa học có một điện cực rất đặc biệt là *điện cực hiđro tiêu chuẩn*. Về cấu tạo : điện cực gồm một dây platin (Pt) mà trên bề mặt được mạ platin (được gọi là muội platin), tiếp xúc với một luồng khí hiđro có áp suất cố định 1 atm, được nhúng vào dung dịch có nồng độ (hay hoạt độ) H^+ bằng 1 $mol.l^{-1}$. Sơ đồ của điện cực hiđro tiêu chuẩn được viết như sau :

$$Pt,\ H_2\ (1\ atm) \mid H^+\ (C = 1{,}0) \qquad (8.115)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP.QUY NHƠN 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO

(dấu phảy, chỉ ranh giới giữa pha rắn Pt với pha khí H_2). Về trị số thế điện cực hiđro tiêu chuẩn được quy ước là tại 25^oC hay $298K$ tổng tất cả các bước nhảy thế bằng không (0). Người ta thường nói gọn quy ước đó là : *thế điện cực hiđro tiêu chuẩn bằng không* hay viết

$$E^o_{2H^+ + 2e \rightarrow H_2} = 0 \text{ hay } E^o_{2H^+/H_2} = 0 \qquad (8.116)$$

Để chỉ trị số thế điện cực người ta còn dùng các kí hiệu khác như φ^o (phi) hay ε^o. Ở đây chúng tôi dùng E^o để phù hợp với cách dùng ở phần sau.

b) Điện cực tiêu chuẩn. Thế điện cực tiêu chuẩn

Tương tự như với điện cực hiđro, bất cứ một điện cực nào cũng có tương ứng một điện cực tiêu chuẩn. *Trong điện cực tiêu chuẩn, nồng độ chất tan là 1,0 mol.l^{-1}, chất khí* (nếu có mặt) *có áp suất riêng phần bằng 1 atm, tại 25°C, hay 298K.*

Khi một pin được tạo ra từ hai điện cực tiêu chuẩn thì theo (8.107b) sđđ của pin chỉ còn

$$E_{pin} = E^o_{pin} \qquad (8.117)$$

Cũng như với E_{pin}, không thể xác định giá trị tuyệt đối của E^o_{pin}. Sđđ tiêu chuẩn E^o_{pin} được xác định bằng thực nghiệm.

Trước khi xét vấn đề đó, ta xét hai *quy ước* có liên quan. Đây là các quy ước của IUPAC.

Mỗi điện cực ta đã đề cập ở trên có một trị số thế được gọi là *thế điện cực*, kí hiệu là $E_{\text{điện cực}}$; thế điện cực của điện cực bên trái kí hiệu là E_t, của điện cực bên phải là E_f. Quy ước tính

$$E_{pin} = E_f - E_t \qquad (8.118)$$

Quy ước thứ hai về phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt mỗi điện cực : *bên phải xảy ra sự khử, bên trái xảy ra sự oxi hóa* ; phản ứng chung là tổng của hai phản ứng đó.

Áp dụng hai quy ước trên cho pin Đanien – Jacôbi :

$$E_{pin} = E_f - E_t = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TPQUY NHƠN

Trên bề mặt **điện cực bên trái** xảy ra sự oxi hóa

$$Zn : Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

Trên bề mặt **điện cực bên phải** xảy ra sự khử

$$Cu^{2+} : Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu.$$

E^o_{pin} được xác định bằng thực nghiệm như sau :

Lập một pin gồm điện cực hidro tiêu chuẩn ở bên trái, điện cực tiêu chuẩn của điện cực cần xét ở bên phải.

Chẳng hạn ta cần khảo sát điện cực M | M^{n+} (điện cực gồm một kim loại M nhúng vào dung dịch muối tan có cation của chính kim loại đó). Pin được lập như sau :

$$Pt, H_2\ (1\ atm) \mid H^+\ (C = 1{,}0) \mid\mid M^{n+}\ (C = 1{,}0) \mid M \qquad (8.119)$$

Theo quy ước (8.118) :

$$E^o_{pin} = E^o_f - E^o_t = E^o_{M^{n+}/M} - E^o_{2H^+/H_2}$$

Đã có $E^o_{2H^+/H_2} = 0$. Vậy $E^o_{pin} = E^o_{M^{n+}/M}$ (8.120)

$E^o_{M^{n+}/M}$ là thế của điện cực tiêu chuẩn của điện cực M | M^{n+}. Nó được gọi là *thế điện cực tiêu chuẩn* hay *thế tiêu chuẩn* của điện cực M | M^{n+}.

Thế tiêu chuẩn $E^o_{M^{n+}/M}$ được xác định dựa vào quy ước $E^o_{2H^+/H_2} = 0$ nên được gọi là *thế điện cực tiêu chuẩn tương đối theo thang hidro*.

Thực tế hiện nay chỉ dùng thế điện cực tiêu chuẩn tương đối theo thang hidro cho tất cả các điện cực.

Áp dụng qũy ước về cách viết phương trình phản ứng cho (8.119), ta có trên bề mặt mỗi điện cực :

bên trái : sự oxi hóa $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$

bên phải : sự khử $M^{n+} + ne \rightarrow M.$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Như vậy thế tiêu chuẩn $E^o_{M^{n+}/M}$ là của điện cực trên đó xảy ra sự khử, vì vậy $E^o_{M^{n+}/M}$ *là thế khử tiêu chuẩn.*

(Để cho gọn về sau ta chỉ gọi là thế tiêu chuẩn). Trị số thế tiêu chuẩn của các điện cực thường dùng được thống kê thành bảng. (Trong một số tài liệu trị số trên được gọi là thế oxi hóa khử tiêu chuẩn).

Có lẽ do quy ước thực nghiệm như trên nên trong kí hiệu $E_{M^{n+}/M}$ hay $E^o_{M^{n+}/M}$ luôn luôn viết dạng oxi hóa (M^{n+})/dạng khử (M). (Trong tài liệu bằng tiếng Anh, tiếng Pháp kí hiệu đó là $E_{Ox/Red}$ hay $E^o_{Ox/Red}$ với Ox viết tắt của Oxydation, Red viết tắt của Reduction).

Một vấn đề được đặt ra là : có mối quan hệ như thế nào giữa điều kiện để $E_{pin} > 0$ (hay $E^o_{pin} > 0$) với quy ước tính theo (8.118) ?

Câu trả lời là có quan hệ với hai trường hợp cụ thể.

Trường hợp 1 : E_{pin} hay E^o_{pin} tính theo quy ước (8.118) lớn hơn không. ($E_{pin} > 0$ hay $E^o_{pin} > 0$). Ta xét thí dụ với điện cực tiêu chuẩn của Cu | Cu^{2+}. Sơ đồ pin là

$$Pt, H_2\ (1\ atm) \mid H^+\ (C = 1{,}0) \mid\mid Cu^{2+}\ (C = 1{,}0) \mid Cu \qquad (8.121)$$

Thực nghiệm đo được $E^o_{pin} = 0{,}34\ V$.

Theo (8.118) $E^o_{pin} = E^o_f - E^o_t = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{2H^+/H_2}$

Vậy : $0{,}34V = E^o_{Cu^{2+}/Cu}$

Phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt mỗi điện cực được viết theo quy ước :

bên trái : sự oxi hóa	$H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$	
bên phải : sự khử	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	
Tổng cộng :	$Cu^{2+} + H_2 \rightarrow Cu + 2H^+$	(8.122)

BỒI DƯỠNG HOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Sự chuyển dời ion dương (cation) theo phương trình (8.122) hay trong pin khi pin làm việc phù hợp với (8.111). Vì vậy đo được $E^o_{pin} > 0$.

Đề nghị bạn đọc so sánh tương quan giữa hai trị số thế điện cực tiêu chuẩn của hai điện cực trong sơ đồ pin (8.121).

Trường hợp 2 : Khi tính theo (8.118) thì được $E^o_{pin} < 0$. Minh họa cho trường hợp này là sơ đồ pin trong đó điện cực bên phải là $Zn \mid Zn^{2+}$ (C = 1,0) ; để xác định E^o_{pin} ta lập sơ đồ

$$Pt, H_2 \text{ (1 } atm\text{)} \mid H^+ \text{ (C = 1,0)} \mid\mid Zn^{2+} \text{ (C = 1,0)} \mid Zn \qquad (8.123)$$

Thực nghiệm cho biết nếu lập pin theo (8.123) thì pin này không làm việc được, nghĩa là không có dòng điện được tạo ra.

Khi đổi vị trí hai điện cực để có sơ đồ :

$$Zn \mid Zn^{2+} \text{ (C = 1,0)} \mid\mid H^+ \text{ (C = 1,0)} \mid H_2 \text{ (1 } atm\text{)}, Pt \qquad (8.124)$$

Thực nghiệm cho biết pin này có $E^o_{pin} = +0,76V$. Áp dụng quy ước (8.118) cho sơ đồ pin (8.124), ta có :

$$E^o_{pin} = E^o_f - E^o_t = E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{Zn^{2+}/Zn}$$

Vậy $0,76V = -E^o_{Zn^{2+}/Zn}$ hay $E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$ (8.125)

Áp dụng quy ước viết phản ứng cho (8.124) ta có : trên bề mặt điện cực bên trái xảy ra sự oxi hóa $Zn^o - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

Điện cực bên phải xảy ra sự khử $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Các phản ứng này tự xảy ra nên có $E^o_{pin} = +0,76V > 0$. Nguyên nhân của phản ứng này là sự oxi hóa Zn^o dễ hơn sự oxi hóa H_2 (trong điều kiện đang xét).

Từ việc xét hai trường hợp trên ta rút ra được kết luận quan trọng :

Ở cùng điều kiện của điện cực tiêu chuẩn, điện cực có sự khử xảy ra mạnh hơn sự khử trên điện cực hidro - tức quá

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP. QUY NHƠN

trình $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ *- thì có* $E^o_{điện\ cực} > 0$. *Trái lại, điện cực có sự khử xảy ra yếu thua sự khử trên điện cực hiđro thì có* $E^o_{điện\ cực} < 0$.

Trị số thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực thường dùng được thống kê thành bảng. Khi sử dụng bảng này ta cần nhớ *thế khử tiêu chuẩn càng dương thì sự khử tương ứng xảy ra càng mạnh.*

Thí dụ 8.19 :

Có các điện cực : $Mg \mid Mg^{2+}$; $Pt, Cl_2 \mid Cl^-$

a) Hãy viết sơ đồ pin dùng để xác định thế tiêu chuẩn của mỗi điện cực đó theo quy ước (có ghi rõ điều kiện nồng độ chất tan ; áp suất khí). Viết phương trình phản ứng xảy ra.

b) Nếu biết $E^o_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}363V$; $E^o_{(Pt)Cl_2/2Cl^-} = 1{,}360V$ thì phải viết sơ đồ pin như thế nào để có $E^o_{pin} > 0$? Viết phương trình phản ứng xảy ra và so sánh với phản ứng đã xét ở a).

Trả lời :

a) Pt, H_2 (1 atm) $\mid H^+$ (C = 1,0) $\mid\mid Mg^{2+}$ (C = 1,0) $\mid$ Mg (1)

Phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt điện cực :

bên trái : sự oxi hóa $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$

bên phải : sự khử $Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$

Phản ứng chung $H_2 + Mg^{2+} \rightarrow Mg + 2H^+$ (a_1)

Pt, H_2 (*1 atm*) $\mid H^+$ (C = 1,0) $\mid\mid Cl^-$ (C = 1,0) $\mid Cl_2$ (*1 atm*), Pt (2)

Phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt điện cực :

bên trái : sự oxi hóa $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$

bên phải : sự khử $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$

Phản ứng chung $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2H^+ + 2Cl^-$

b) Phải có $E^o_{pin} = E^o_f - E^o_t > 0 \rightarrow E^o_f > E^o_t$ (3)

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

+ Điện cực Mg | Mg^{2+} : theo (3) phải có

$$E_f^o \equiv E^o_{2H^+/H_2} = 0 > E_t^o \equiv E^o_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}363V.$$

Vậy sơ đồ pin phải đảo ngược so với (1).

Đề nghị bạn đọc hoàn thành phần còn lại.

+ Điện cực Pt, Cl_2 | Cl^- : xét tương tự với Mg | Mg^{2+}, ta thấy sơ đồ (2) không thay đổi.

Làm thế nào để từ bảng trị số thế điện cực tiêu chuẩn ta nhanh chóng lập được một pin trong đó phản ứng hóa học tự xảy ra ?

Theo điều kiện $E^o_{pin} > 0$ và $E^o_{pin} = E_f^o - E_t^o$ ta rút ra

$$E_f^o > E_t^o \qquad (8.126)$$

Vậy ta có quy tắc :

Điện cực có thế tiêu chuẩn dương hơn làm điện cực bên phải.

Điện cực có thế tiêu chuẩn kém dương (hay âm hơn) làm điện cực bên trái. Pin gồm hai điện cực đó có sđđ dương ($E^o_{pin} > 0$).

Thí dụ 8.20 :

Có $E^o_{Fe^{3+}/Fe} = -0{,}036V$; $E^o_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}363V$;

$E^o_{Cr^{2+}/Cr} = -0{,}768V$; $E^o_{Ag^+/Ag} = 0{,}799V$.

a) Hãy lập sơ đồ các pin có thể có từ các điện cực đó. Tính sđđ. Viết phương trình phản ứng hóa học xảy ra trong mỗi pin và so sánh mức độ xảy ra của các phản ứng đó với nhau.

(b) Trả lời các câu hỏi như trong thí dụ (8.19) với các điện cực đã cho trong thí dụ này).

Trả lời :

a) Từ số liệu đầu bài đã cho, ta sắp xếp theo một trật tự. Chẳng hạn theo thứ tự giảm dần giá trị về mặt đại số của trị số thế điện cực tiêu chuẩn :

$$Ag \mid Ag^+ \; ; \; Fe \mid Fe^{3+} \; ; \; Cr \mid Cr^{2+} \; ; \; Mg \mid Mg^{2+}.$$

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 100000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

(Cũng có thể sắp xếp theo chiều ngược lại theo chiều tăng giá trị đó :

$$Mg \mid Mg^{2+} \; ; \; Cr \mid Cr^{2+} \; ; \; Fe \mid Fe^{3+} \; ; \; Ag \mid Ag^{+}).$$

Sau đó đưa ra sơ đồ 6 pin.

Phần còn lại mời bạn đọc tiếp tục thực hiện.

b) Đề nghị bạn đọc đưa ra câu trả lời.

Ngoài cách đã được trình bày ở trên (xem phương trình (8.118)), còn có một quan niệm khác về tính E_{pin} ngược với ở trên, là

$$E_{pin} = E_f + E_t \text{ hay } E^o_{pin} = E^o_f + E^o_t \qquad (8.127)$$

c) Anốt, catốt. Phương trình Nec cho thế điện cực

Quy ước gọi tên : ***Điện cực trên đó xảy ra sự oxi hóa là anốt***

Điện cực trên đó xảy ra sự khử là catốt.

Vậy để pin có $E_{pin} > 0$ hay $E^o_{pin} > 0$, cần có

điện cực bên trái, cực âm, anốt,

điện cực bên phải, cực dương, catốt.

$$E^o_{pin} = E^o_f - E^o_t = E^o_+ - E^o_- = E^o_{catốt} - E^o_{anốt}$$

Trong trường hợp chung điện cực được xét không phải là điện cực có điều kiện tiêu chuẩn, tức $C \neq 1{,}0$; $P \neq 1{,}0$ atm hoặc $T \neq 298K$. Chẳng hạn điện cực $M \mid M^{n+}$ ($C \neq 1{,}0$). Theo quy ước trên, ta có sơ đồ pin

$$Pt, H_2 \text{ (1 atm)} \mid H^+ \; (C = 1{,}0) \parallel M^{n+} \; (C \neq 1{,}0) \mid M$$

Theo (8.107a) :

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{H^+} . C_M}{C_{M^{n+}} . P_{H_2}} \qquad (8.127a)$$

Vì $C_{H^+} = 1{,}0$; $P_{H_2} = 1atm$; đối với chất rắn $a_M \simeq C_M \simeq 1{,}0$ nên

$$E_{pin} = E_{M^{n+}/M} = E^o_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} \qquad (8.127b)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Khi xét ở 25^oC hay $298K$, thay giá trị đã biết của R, F vào (8.127b) và thực hiện các biến đổi thích hợp, ta có

$$E_{M^{n+}/M} = E^o_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg C_{M^{n+}} \qquad (8.127c)$$

Phương trình (8.127b) hay (8.127c) được gọi là phương trình Nec cho thế điện cực của điện cực $M \mid M^{n+}$.

Đối với các điện cực cụ thể khác sẽ có các phương trình Nec thích hợp.

Trong thực tế ta có thể gặp trường hợp bài toán ngược : biết phương trình Nec cho thế điện cực của các điện cực, thiết lập phương trình Nec về sđđ của pin. Đề nghị bạn đọc thực hiện bài tập ngược này, chẳng hạn với hai điện cực là

$$Pt, H_2 (P \neq 1) \mid H^+ (C = 1,0) \text{ và } M \mid M^{n+} (C \neq 1,0).$$

d) Sơ lược về sự phân loại điện cực

Có một số căn cứ khác nhau nên có các sự phân loại khác nhau.

Căn cứ vào cấu tạo ta có thể chia ra các loại sau đây :

+) Điện cực loại 1 : Là hệ gồm bản hay dây kim loại nhúng vào dung dịch chứa ion kim loại đó hoặc phi kim (dạng oxi hóa) nhúng vào dung dịch chứa anion (dạng khử) của phi kim đó.

– Điện cực $M \mid M^{n+}$. Phương trình Nec được đưa ra ở (8.127c)

– Điện cực $Pt, Cl_2 \mid Cl^-$. Phương trình Nec cho điện cực này là

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = E^o_{Cl_2/2Cl^-} - 0,059 \lg C_{Cl^-} \qquad (8.128)$$

(có người viết $E_{2Cl^-/Cl_2, Pt}$).

+ Điện cực loại 2 : Là hệ gồm kim loại phủ muối khó tan của chính kim loại đó nhúng vào dung dịch chứa anion của muối khó tan trên. Kí hiệu của điện cực này là $M, MA \mid A^{n-}$. Phương trình Nec cho điện cực này là :

$$E_{MA/M} = E^o_{MA/M} - \frac{0,059}{n} \lg C_{A^{n-}} \qquad (8.129)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2, 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

(Có người viết kí hiệu của điện cực này là $A^{n-} \mid MA, M$ nên có $E_{A^{n-}/MA, M}$).

Thí dụ về điện cực loại 2 là Ag, AgCl | Cl^- ; điện cực calomen (Pt) Hg, Hg_2Cl_2 | Cl^-.

Hai loại điện cực trên thường được dùng. Ngoài ra còn có các loại điện cực khác như điện cực loại 3 ; điện cực oxi hóa khử (hay điện cực Redox) ; điện cực khí (Thí dụ điện cực hidro)...

3. Thế điện cực và hằng số cân bằng

Đối với các pin dùng phản ứng hóa học thuận nghịch làm cơ sở – tức là các pin hay mạch hóa học thuận nghịch – luôn luôn phải chú ý quan hệ này.

Ta đã có từ (8.51) : $\Delta G^\circ = -RT\ln K$

và từ (8.106) : $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. } (8.130)

Vậy dễ dàng có :

$$nFE^\circ = RT\ln K \qquad (8.131)$$

Trong đó E° được tính từ thế điện cực tiêu chuẩn theo (8.125). Từ (8.131) có hai trường hợp tính :

+) Nếu xuất phát từ thực nghiệm điện hóa học, đo được E°, ta tính hằng số cân bằng K.

$$K = 10^{\frac{nFE^\circ}{2,303RT}} \qquad (8.132)$$

+) Nếu xuất phát từ thực nghiệm nhiệt động lực hóa học, tính được K thì có

$$E^\circ = \frac{RT \cdot 2,303}{nF} \lg K \qquad (8.133)$$

(xem các bài tập 8.48b).

Cần lưu ý rằng trong cách trình bày sơ lược ở trên luôn chấp nhận gần đúng hoạt độ a của một chất bất kì được coi gần đúng bằng nồng độ.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2,3 3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

II - SƠ LƯỢC VỀ ĐIỆN PHÂN

1. Một số khái niệm

a) Định nghĩa sự điện phân

Quá trình phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trên bề mặt các điện cực nhờ tác dụng của dòng điện được gọi là quá trình điện phân hay sự điện phân.

Chẳng hạn sự điện phân NaCl nóng chảy điều chế Na và Cl_2 :

$$NaCl_{n/c} \xrightarrow{\text{dòng điện}} Na + \frac{1}{2}Cl_2$$

b) Cần lưu ý :

- Phản ứng hóa học chỉ xảy ra được khi có tác dụng của dòng điện. Đây là quá trình biến năng lượng dòng điện thành năng lượng hóa học. Quá trình này ngược với quá trình được xét trong pin ở phần §8.2.

- Phản ứng oxi hóa - khử chỉ xảy ra trên bề mặt điện cực. Bề mặt này là ranh giới tiếp xúc giữa điện cực với chất điện li.

2. Điện cực và phản ứng điện cực

a) Điện cực nối với cực âm (-) của nguồn ngoài được gọi là catôt ; kí hiệu là cực (-).

Điện cực nối với cực dương (+) của nguồn ngoài được gọi là anốt ; kí hiệu là cực (+).

b) Trên bề mặt cực (-), catôt, cation của chất điện li đến nhận electron (tổng quát : chất oxi hóa đến nhận electron).

Xét thí dụ trên : $Na^+ + e \rightarrow Na$.

Vậy *trên catôt xảy ra sự khử, có sự chuyển electron từ điện cực đến cation chất điện li.*

Trên bề mặt cực (+), anôt, anion của chất điện li đến nhường electron (tổng quát : chất khử nhường electron).

Cũng xét thí dụ trên : $Cl^- - e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Vậy *trên anốt xảy ra sự oxi hóa, có sự chuyển electron từ anion của chất điện li tới bề mặt điện cực.*

c) Nếu chú ý đến đặc điểm chất dẫn điện thì ta thấy dòng điện liên tục trong sự điện phân đi qua hai loại vật dẫn khác nhau : *vật dẫn ion* trong chất điện li và *vật dẫn electron hay kim loại* trong dây dẫn.

3. Xét thêm về sự điện phân điều chế clo và xút

Chúng ta vẫn thường viết phương trình phản ứng hóa học của sự điện phân đó là

$$2NaCl + 2HOH \xrightarrow[\text{màng xốp}]{\text{dòng điện}} 2NaOH + Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow$$

Trong kĩ thuật người ta thực hiện phản ứng trên trong bình điện phân với cực (+), anôt, bằng than chì ; catôt không phải bằng vật liệu trơ mà bằng thủy ngân (lỏng). Điều cần nói thêm ở đây là phản ứng trên catôt này.

Thông thường vẫn có phản ứng khử H^+ thành H_2

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$$

(hay $2HOH + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$).

Với điện cực thủy ngân, trên catôt còn có sự khử Na^+

$$Na^+ + e \rightarrow Na.$$

Na được tạo thành lập tức hòa tan trong Hg tạo ra *hỗn hống* Na. Khi được bơm ra xa khu vực catôt (nhưng không qua màng xốp tới anôt !) Na trong hỗn hống bị hòa tan trong H_2O tạo ra NaOH và H_2. Quá trình trên có thể được biểu diễn bằng các phương trình sau :

$$Na^+ + e + Hg \rightarrow \underbrace{Na\ (Hg)}_{\text{Hỗn hống natri}}$$

$$2Na\ (Hg) + 2HOH \rightarrow 2NaOH + H_2 \uparrow + Hg$$

Hỗn hống

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Như vậy việc dùng catôt bằng Hg đã làm tăng hiệu suất của dòng điện khi điện phân.

4. Các định luật Faraday

Định lượng là một trong những vấn đề được chú trọng trong kĩ nghệ điện phân. Cơ sở của sự định lượng đó là các định luật Faraday được kết hợp trong hệ thức vào loại quan trọng bậc nhất trong điện hóa học :

$$m = \frac{AIt}{96500n} \qquad (8.134)$$

Trong đó : m là khối lượng (thường biểu thị theo g) của một chất được giải phóng trên một điện cực.

A là khối lượng mol nguyên tử của nguyên tố có khối lượng m được tính ở trên. (Nếu chất được giải phóng ở dạng X_2 như H_2, Cl_2, O_2, ... thì A là khối lượng mol phân tử của X_2).

n là số electron trong phương trình phản ứng điện cực đã được cân bằng.

Cần lưu ý bài toán đơn vị : Vì F = 96500C nên buộc cường độ dòng điện I phải được biểu thị theo A (Ampe), thời gian t theo giây (*s*).

$$1C = 1A \cdot s$$

Thí dụ 8.21.

Cho dòng điện I = 0,5*A* qua bình điện phân chứa 200ml $Cu(NO_3)_2$ 0,1*M* ; các điện cực trơ.

a) Tìm thể tích O_2 thu được ở 27,3°*C* ; 1 *atm*.

b) Tìm nồng độ dung dịch sau điện phân.

Biết thời gian điện phân 10 phút. Coi hiệu suất điện phân 100%. Không xét phản ứng phụ.

Trả lời :

Các nội dung khác đề nghị bạn đọc đưa ra lời giải, chúng tôi chỉ lưu ý phần tính thể tích oxi.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trên anôt xảy ra phản ứng :

$$H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$$

Từ (8.134) ta có

$$n_{O_2} = \frac{m}{A} = \frac{It}{96500n}$$

Vì tính số mol O_2 nên cần dùng (A = 32) ; n = 4

(nếu dùng (A = 16) ; n = 2 thì mới tính ra số mol nguyên tử oxi).

Điểm cuối cùng xin lưu ý bạn đọc : Trong (8.134) đại lượng It/96500 có ý nghĩa là *số mol electron*. Đó là số mol electron đi qua dây dẫn trong thời gian điện phân t hay số mol electron tham gia vào phản ứng oxi hóa – khử trên mỗi điện cực sau thời gian t.

Cũng như hóa học, điện hóa học có nhiều ứng dụng trong đời sống, công nghệ.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG VIII

8.1. Hãy cho biết nội dung của nguyên lí I ; biểu thức của nguyên lí này.

8.2. Nguyên lí I đưa ra các hàm trạng thái nào ? Hãy cho biết liên hệ giữa chúng.

8.3. Về mặt nội dung, có thể coi định luật Hexơ là hệ quả của nguyên lí I.

Hãy chứng minh nhận định đó.

8.4. Dùng số liệu bảng 8.1, tính nhiệt của mỗi phản ứng sau :

a) SO_3 (k) + H_2O (l) → H_2SO_4 (l).

b) NO_2 (k) + H_2O (l) → HNO_3 (l) + NO (k)

c) C_6H_6 (l) + O_3 (k) → CO_2 (k) + H_2O (k)

d) PbO (r) + H_2SO_4 (l) → $PbSO_4$ (r) + H_2O (l)

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

8.5. Dùng số liệu ở thí dụ 8.4 và bảng 8.1 tính nhiệt của mỗi phản ứng sau đây :

a) $C_2H_{4\ (k)} + H_{2\ (k)} \rightarrow C_2H_{6\ (k)}$

b) $C_6H_{6\ (k)} + H_{2\ (k)} \rightarrow C_6H_{12\ (k)}$ (xicloankan).

8.6. Tính ΔS của quá trình bay hơi nước tại p = 1*atm*; t = 100°*C*, biết nhiệt hóa hơi của 1 mol nước bằng 32.755,107*J*.

8.7. Hãy cho biết kí hiệu của năng lượng tự do Gipxơ, các kết luận rút ra về sự diễn biến hay cân bằng của hệ dựa vào trị số của biến thiên năng lượng tự do Gipxơ.

8.8. Thế nào là trạng thái hay điều kiện chuẩn, tiêu chuẩn ? Nêu thí dụ cho mỗi trường hợp.

8.9. Khí lí tưởng là gì ? Hãy cho biết biểu thức tính ΔU, ΔH, ΔS, ΔG của quá trình giãn đẳng nhiệt khí lí tưởng.

8.10.* Tính ΔU, ΔH; ΔS, ΔG trong quá trình hóa hơi thuận nghịch 1 mol nước lỏng ở P = 0,15 *atm* và được giữ không đổi tại 53°*C*. Biết rằng ở điều kiện đó 1 mol nước hơi chiếm 184 lít, nhiệt hóa hơi của 1 gam nước lỏng bằng 567 *cal*, coi $V_h \gg V_l$.

Từ kết quả tính được ta rút ra kết luận về quá trình này xảy ra như thế nào ?

8.11. Tính ΔG khi 2 mol khí lí tưởng giảm từ 1 *atm* tới 0,1 *atm* tại 25°*C*.

8.12.* Tính ΔG của quá trình H_2O (l, −10°*C*) → H_2O (r, −10°*C*). Biết tại −10°*C* hơi nước đá có áp suất bằng 2,149 *mmHg* ; nước đá có áp suất 1,950 *mmHg*.

8.13. Hãy cho biết nội dung của nguyên lí III.

Dùng số liệu bảng 8.3 hãy tính ΔS^o của mỗi phản ứng sau đây :

$Al\ (t.t) + Cl_{2\ (k)} \rightarrow AlCl_3\ (t.t)$

$Ca\ (t.t) + Cl_{2\ (k)} \rightarrow CaCl_2\ (t.t)$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$
$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$
} đều ở thể khí.

$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ với H_2, O_2 thể khí ;
H_2O (h) và H_2O (l).

8.14. Viết biểu thức tính của K_a, K_c, K_x, K_p. Liên hệ giữa chúng. K có đơn vị hay không ? Thí dụ.

K có thể nhận giá trị trong khoảng nào ? Có liên hệ nào giữa trị số đó với khả năng xảy ra phản ứng ?

8.15. Tại một nhiệt độ xác định, lượng H_2, O_2 ban đầu xác định, hãy cho biết tỉ số hằng số cân bằng giữa hai phản ứng :

$$2H_{2\,(k)} + O_{2\,(k)} \rightarrow 2H_2O_{(h)} \qquad (a)$$

$$H_2\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k) \rightarrow H_2O\,(h) \qquad (b)$$

Từ kết quả đó rút ra được kết luận gì ?

8.16. Giả thiết các khí HI, H_2 và I_2 (hơi) đều là khí lí tưởng. Độ phân li của HI bằng α. Thiết lập chi tiết biểu thức tính K_p của phản ứng thuận và nghịch trong

$$2HI_{(k)} \rightarrow I_{2\,(h)} + H_{2\,(k)}$$

biết áp suất chung của hệ là P.

8.17. Kết hợp các phương trình (8.18) với (8.46), hãy đưa ra kết luận về mối quan hệ giữa trị số $\overline{G}$ của chất với trạng thái cân bằng hay diễn ra phản ứng có mặt các chất đó.

8.18. Dùng số liệu trong phụ lục tính hằng số cân bằng của mỗi phản ứng sau đây :

$$Na_{(r)} + Cl_{2\,(k)} \begin{cases} \rightarrow NaCl_{(r)} & (a) \\ \rightarrow Na^+ + Cl^- & (b) \end{cases}$$

8.19. Từ phương trình $\Delta G^\circ = -RT\ln K$ rút ra được kết luận như thế nào về liên hệ giữa trị số ΔG° và khả năng xảy ra phản ứng hóa học ?

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

8.20.* Phản ứng sau đây có tự xảy ra ở 1 *atm*, 25°*C* hay không ? Tại sao ?

$$FeCO_{3\ (r)} + O_{2\ (k)} \rightarrow Fe_2O_{3\ (rắn)} + CO_{2\ (k)} \quad (a)$$

$$FeCO_{3\ (r)} + O_{2\ (k)} \rightarrow Fe_3O_{4\ (r)} + CO_{2\ (k)} \quad (b)$$

Tại sao có sự khác nhau đó giữa (a) với (b) ?

8.21. Tốc độ phản ứng là gì ? Thế nào là tốc độ trung bình, tốc độ tức thời của phản ứng ? Biểu thức biểu diễn tốc độ phản ứng cần viết như thế nào để được đơn giá ?

8.22. Sau 10 giây phản ứng trung hòa 20*ml* H_3PO_4 0,5*M* bằng 60*ml* KOH 0,5*M* vừa xong.

Tính tốc độ trung bình của phản ứng đó theo từng chất tham gia phản ứng. So sánh hai kết quả đó với nhau và giải thích. Trong trường hợp này tốc độ phản ứng được biểu thị theo đơn vị nào ?

8.23. Hằng số tốc độ phản ứng là gì ? Tại sao nói hằng số tốc độ cũng chính là tốc độ của phản ứng đó ? Hằng số tốc độ được biểu thị theo đơn vị nào ? Xét cụ thể với phản ứng bậc nhất, bậc hai.

8.24. Hãy phân biệt bậc với phân tử số của phản ứng (có nêu thí dụ cụ thể).

8.25. Thực nghiệm cho biết kết quả sau đây : khảo sát sự biến đổi nồng độ N_2O_5 trong dung môi CCl_4 ở 45°*C* thu được

Thời gian (min)	Nồng độ N_2O_5 ($mol.l^{-1}$)	Thời gian (*min*)	Nồng độ N_2O_5 ($mol.l^{-1}$)
0	0,0152	50	0,0035
10	0,0113	60	0,0026
20	0,0084	70	0,0019
30	0,0062	80	0,0014
40	0,0046		

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 +51000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Bằng phương pháp tính và kiểm tra lại bằng cách vẽ đồ thị, hãy xác nhận rằng phản ứng sau đây là phản ứng một chiều bậc nhất.

$$2N_2O_{5\ (k)} \rightarrow 4NO_{2\ (k)} + O_{2\ (k)}$$

Tính thời gian bán hủy của phản ứng.

8.26. Hãy cho biết sơ đồ, phương trình động học của phản ứng một chiều bậc hai.

8.27. Thế nào là phản ứng song song ? Tốc độ của phản ứng song song được xác định dựa vào tốc độ của nhánh nào ? Tại sao ?

8.28. Phản ứng nối tiếp được biểu diễn bằng sơ đồ như thế nào ? Hãy biểu diễn bằng đồ thị mối liên hệ giữa nồng độ các chất trong phản ứng nối tiếp đơn giản nhất. Tốc độ của phản ứng nối tiếp được quyết định như thế nào ?

8.29. Hãy viết biểu thức hằng số cân bằng K của phản ứng thuận nghịch. Hãy phân tích các yếu tố nồng độ, nhiệt độ, áp suất, xúc tác đã ảnh hưởng đến sự chuyển dời cân bằng hóa học như thế nào (có thí dụ cụ thể).

8.30. Thế nào là một phản ứng liên hợp ? Phản ứng oxi hóa HI bằng H_2O_2 chỉ xảy ra khi $FeSO_4$ cũng bị oxi hóa.

a) Hãy viết phương trình các phản ứng đó.

b) Gọi tên các chất và phân tích mối liên hệ giữa chúng để thấy rõ đây là phản ứng liên hợp.

8.31. Thế nào là chất trung gian của phản ứng ? Vai trò của chúng trong phản ứng hóa học ?

8.32. Thế nào là cơ chế phản ứng ? Hãy phân tích cơ chế của phản ứng phân hủy N_2O_5 (trong dung môi CCl_4), từ đó xác nhận rằng đây là phản ứng bậc nhất nhưng không phải là phản ứng đơn phân tử.

8.33. Hãy thiết lập các liên hệ về mặt động học và nhiệt động giữa hai phản ứng (8.91a) với (8.91b) để đưa ra được phương trình (8.90).

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

8.34.* Hãy thiết lập phương trình động học của phản ứng

$$H_{2\,(k)} + Br_{2\,(k)} \rightarrow 2HBr_{(k)}$$

nếu cơ chế được đề nghị của nó như sau :

$Br_2 \rightleftharpoons 2Br^{\bullet}$ (cân bằng nhanh)

$H_2 + Br^{\bullet} \rightarrow HBr + H^{\bullet}$ (chậm)

$Br_2 + H^{\bullet} \rightarrow HBr + Br^{\bullet}$ (nhanh)

8.35. Thế nào là trạng thái dừng ? Nồng độ dừng ? Viết lại cơ chế của phản ứng oxi hóa Fe^{2+} bằng H_2O_2 và áp dụng phương pháp nồng độ dừng thiết lập biểu thức tính nồng độ dừng của các chất trung gian xuất hiện trong phản ứng này.

8.36. Phản ứng dây chuyền là gì ? Một phản ứng dây chuyền có những giai đoạn nào ? Phản ứng nêu ra ở bài tập 34* có phải là phản ứng dây chuyền hay không ?

8.37. Có phản ứng giữa các chất khí

$$2A + B \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (1)$$

Về hình thức, có thể giả thiết tốc độ của phản ứng này được biểu diễn theo phương trình sau :

$$v = kC_A^2C_B \qquad (2)$$

(các kí hiệu trong (2) đã biết).

Hãy so sánh tốc độ của (1) được tính theo (2) với tốc độ cũng của (1) trong mỗi trường hợp sau :

a) $C_A^{'} = 2C_A$; $C_B^{'} = 1/2C_B$

b) $C_A^{''} = 1/2C_A$; $C_B^{''} = 4C_B$.

Nhiệt độ không thay đổi trong các trường hợp đó.

c) Nồng độ A, B đều giảm một nửa, nhiệt độ tăng thêm 40 độ. Cho $\gamma = 2$.

8.38. Tính năng lượng hoạt động hóa E_a của một phản ứng khi nhiệt độ tăng từ 300*K* lên 310*K* tốc độ của phản ứng đó tăng 2 lần.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

8.39. Thực nghiệm cho biết phản ứng nêu ra ở bài tập 25 chương 8 có lgA = 13,638 ; E_a = 24,7 $kcal.mol^{-1}$. Tính k tại 65°C.

8.40. Xúc tác là gì ? Có thể phân loại xúc tác theo những căn cứ nào ? Xúc tác dương ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như thế nào ? Trình bày sơ đồ, viết phương trình động học cho phản ứng xúc tác men có cơ chế giả định đơn giản nhất.

8.41. Hãy cho biết biểu thức liên hệ giữa :

+ ΔG của phản ứng với sđđ E_{pin} mà pin này làm việc dựa vào phản ứng đó.

+) ΔG^o với E^o_{pin} (ý nghĩa và liên hệ với phản ứng như ΔG, E_{pin}).

+) Hãy cho biết phương trình Nec về sức điện động (sđđ).

8.42. Có sơ đồ mạch điện hóa hay pin sau đây :

$Zn \mid Zn^{2+}$ ($C \simeq 5{,}11.10^{-4}$) $\| Cd^{2+}$ ($C = 0{,}2$) $\mid Cd$

với $E^o_{pin} \simeq 0{,}361$ Von.

a) Tìm $E^o_{Cd^{2+}/Cd}$.

b) Tính E_{pin}.

c*) Tìm điều kiện nồng độ Zn^{2+} và Cd^{2+} để phản ứng trong pin đó có thể xảy ra theo chiều ngược lại.

8.43. Hãy nêu kết luận và thí dụ minh họa về sự chuyển dời của cation và electron trong sơ đồ pin khi pin làm việc ($E_{pin} > 0$).

8.44. Có những loại pin nào ? Mỗi trường hợp nêu một thí dụ.

8.45. Thế nào là điện cực hiđro tiêu chuẩn ? Trị số thế điện cực này bằng bao nhiêu ? Áp dụng trị số đó để xác định thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực khác như thế nào ? Trị số đại số của thế này đặc trưng cho quá trình hóa học nào xảy ra trong pin ?

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

8.46.* Hãy xác nhận rằng đối với pin

$$Al \mid Al^{3+} \ (C = 1,0) \parallel Ag^{+} \ (C = 1,0) \mid Ag$$

luôn luôn có

$$E^{o}_{pin} = E^{o}_{Ag^{+}/Ag} - E^{o}_{Al^{3+}/Al}$$

mặc dù viết phương trình phản ứng của điện cực bên phải là

$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag^{o} \text{ hay } 3Ag^{+} + 3e \rightarrow 3Ag$$

(vì đã có $Al^{o} - 3e \rightarrow Al^{3+}$)

8.47.* Một trong những ứng dụng thông thường của sự đo sđđ E_{pin} là xác định pH của dung dịch. Sơ đồ của mạch đo này là ghép điện cực hiđro Pt, H_2 (P = 1atm) | H^{+} ($C \neq 1$) với một điện cực có trị số thế điện cực đã biết trước là điện cực calomen. Phương trình tính như sau

$$pH = \frac{1}{0,059}(E_{pin} - E_{cal}) \qquad (a)$$

a) Hãy đưa ra sơ đồ của pin này (trong đó điện cực calomen được viết là calomen).

b) Giải thích chi tiết việc rút ra phương trình (a)

8.48. a) Hãy xác nhận ý kiến cho rằng : Dãy điện hóa được nêu ra trong sách giáo khoa hóa học thực chất là dãy trị số thế điện cực tiêu chuẩn.

b) Tính hằng số cân bằng của mỗi phản ứng sau đây tại $25^{o}C$, 1 *atm*.

+) $Cu^{2+} + Mg \rightarrow Cu + Mg^{2+}$

+) $Ag^{+} + Al \rightarrow Ag + Al^{3+}$

8.49. a) Thế nào là sự điện phân ? Anôt ? Catôt ?

b) So sánh phản ứng hóa học xảy ra trên mỗi điện cực tương ứng (cực (+), cực (−)) trong pin Đanien − Jacôbi với trong bình điện phân (chẳng hạn điện phân NaCl nóng chảy).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

c) Có thể phân loại sự điện phân được xét trong SGK Hóa học phổ thông theo những căn cứ nào ? Hãy trình bày cụ thể có thí dụ kèm theo.

8.50. Người ta thực hiện sự điện phân điều chế nhôm từ quặng bôxit với dòng điện 10000A, điện thế 5V, liên tục trong 8 giờ.

a) Tìm lượng Al thu được.

b) Phải thêm bao nhiêu *kg* than chì vào anôt và thu được bao nhiêu *kg* xôđa Na_2CO_3 (khan) nếu dẫn toàn bộ CO_2 vào dung dịch NaOH dư.

c) Đã dùng bao nhiêu *kg* quặng bôxit chứa 50% Al_2O_3. Biết sự tinh chế quặng đạt hiệu suất 50%.

d) Tính điện năng (theo *W*) đã dùng.

Giả thiết hiệu suất toàn bộ sự điện phân đó đạt 80%.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Chương 9

PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI

§9-1. TRẠNG THÁI CÁC CHẤT ĐIỆN LI TRONG DUNG DỊCH

Các chất có liên kết ion hoặc liên kết cộng hóa trị có cực khi hòa tan trong các dung môi phân cực sẽ phân li một phần hoặc hoàn toàn thành các ion. Chúng là những chất điện li.

I – ĐỘ ĐIỆN LI VÀ HẰNG SỐ ĐIỆN LI là hai đại lượng đặc trưng cho khả năng phân li của các chất.

1. Độ điện li (α) là tỉ số giữa số mol (n) của chất đã phân li thành ion với tổng số mol (n_o) của chất điện li :

$$\alpha = \frac{n}{n_o} \qquad (9.1)$$

Đối với dung dịch chất điện li thì tổng thể tích là không thay đổi nên α cũng là tỉ số giữa nồng độ chất đã phân li (C) với tổng nồng độ chất điện li (C_o)*. Chẳng hạn, đối với dung dịch chất điện li MX

$$MX \rightleftharpoons M^+ + X^- \qquad (9.2)$$

---

* Thực tế $\alpha = \frac{n}{n_o} = \frac{n/V}{n_o/V} = \frac{C}{C_o}$ (V là thể tích dung dịch chất điện li)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

ta có : $\alpha = \dfrac{\text{nồng độ MX đã phân li}}{\text{tổng nồng độ MX}} = \dfrac{[M^+]}{C_{MX}} = \dfrac{[X^-]}{C_{MX}}$ (9.3)

ở đây, $[M^+]$, $[X^-]$ là nồng độ của M^+ và X^- do MX phân li ra.

C_{MX} là tổng nồng độ của MX.

2. Hằng số phân li của quá trình điện li (9.2) được biểu diễn gần đúng bằng :

$$K_C = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]} \qquad (9.4)$$

ở đây ; [MX] là nồng độ MX chưa phân li

K_C là hằng số cân bằng nồng độ của quá trình (9.2)

Tổ hợp (9.3) và (9.4) ta có :

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_C}{C_{MX}} \qquad (9.5)$$

Từ (9.5) ta suy ra :

– độ điện li α càng lớn thì nồng độ các ion trong dung dịch $[M^+] = [X^-] = \alpha C$ càng lớn, nghĩa là chất phân li càng mạnh.

– ở nồng độ C_{MX} đã cho, nếu K_C càng lớn thì α càng lớn, nghĩa là chất điện li phân li càng mạnh.

– Đối với một chất điện li xác định (K_C không đổi) thì α càng tăng khi C_{MX} càng giảm, nghĩa là độ điện li tăng theo độ pha loãng của dung dịch.

Thí dụ 9.1.

1) Độ điện li của dung dịch axit HA 2,0*M* là 0,95%. Tính hằng số phân li của axit HA.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad K_C \ ?$$

$$K_C = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(\alpha C)^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

với $\alpha = 0,0095$; $C = 2,0$ ta được

$$K = \frac{(0,0095)^2.2,0}{1-0,0095} = 1,8.10^{-4}$$

2) Nếu pha loãng 10*ml* dung dịch axit nói trên thành 100ml thì độ điện li của HA sẽ bằng bao nhiêu ?

$$C_{HA} = \frac{2,0.10}{100} = 0,20M$$

với $\alpha \ll 1$ thì

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8.10^{-4}}{0,20}} = 3,0.10^{-2} = 3,0\%$$

Độ điện li tăng $\frac{3,0}{0,95} = 3$ lần.

II – PHÂN LOẠI CÁC CHẤT ĐIỆN LI

Tùy theo hằng số điện li và độ điện li mà người ta quy ước phân chia ra các chất điện li mạnh, trung bình và yếu.

Các chất điện li mạnh được coi là phân li hoàn toàn thành ion và nồng độ dạng không phân li trong dung dịch là không đáng kể.

Các chất điện li trung bình và yếu chỉ phân li một phần thành ion, trong dung dịch tồn tại một lượng đáng kể các phần tử chưa phân li.

Bởi vì hằng số điện li và độ điện li không chỉ phụ thuộc bản chất của chất điện li, mà còn phụ thuộc vào dung môi, nên trạng thái của chất điện li (mạnh hay yếu) cũng thay đổi theo tính chất của dung môi. Thí dụ, trong nước thì HCl là chất điện li mạnh, nhưng lại là một axit trung bình trong dung môi rượu etylic (pK = 2,08), axit fomic là axit trung bình ở trong nước nhưng lại là axit rất yếu trong rượu etylic.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 +3100083 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong dung dịch nước các chất được coi là các chất điện li mạnh gồm có :

- một số axit : HCl, HBr, HI, $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_3$, HNO_3, H_2SO_4, v.v. ;
- các hiđroxit kim loại kiềm, kiềm thổ ;
- hầu hết các muối.

III - BIỂU DIỄN TRẠNG THÁI CHẤT ĐIỆN LI TRONG DUNG DỊCH

- Để biểu diễn trạng thái chất điện li mạnh ta dùng một mũi tên từ trái (ghi phần tử không phân li) sang phải (ghi các sản phẩm phân li). Chẳng hạn, trong dung dịch NaCl :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

- Để biểu diễn trạng thái chất điện li yếu ta thay dấu mũi tên bằng dấu cân bằng thuận nghịch. Thí dụ, trong dung dịch axit axetic :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

Để đặc trưng mức độ phân li của chất điện li ta ghi giá trị hằng số cân bằng ở bên phải phương trình phản ứng phân li.

Thí dụ 9.2.

Biểu diễn trạng thái các chất trong dung dịch nước của NaCl, HCl và axit fomic HCOOH.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^- \qquad K = 2.10^{-4}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W = 1.10^{-14}$$

Để biểu diễn định lượng hơn phải áp dụng một số định luật cơ sở của hóa học như định luật bảo toàn nồng độ, định luật tác dụng khối lượng, v.v...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

§9-2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN NỒNG ĐỘ

Một trong các dạng quan trọng của định luật bảo toàn vật chất áp dụng cho hệ các chất điện li là định luật bảo toàn nồng độ.

I – BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ TRONG DUNG DỊCH

Trong dung dịch các chất điện li, nồng độ các phân tử thường được biểu diễn theo *mol/l*. Thường sử dụng các quy ước :

nồng độ gốc (C_o) là nồng độ của chất trước khi đưa vào hỗn hợp phản ứng ;

nồng độ ban đầu (C *hoặc* C^o), là nồng độ của chất ở trong hệ trước khi phản ứng xảy ra ;

nồng độ cân bằng ([ ]) là nồng độ của chất sau khi phản ứng đã xảy ra và hệ đã đạt tới trạng thái cân bằng.

Thí dụ 9.3.

Trộn 10,00*ml* dung dịch NaCl 0,012*M* với 5,00*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,021*M*. Ở đây,

nồng độ gốc : $C_{O_{NaCl}} = 0{,}012M$; $C_{O_{AgNO_3}} = 0{,}021M$

nồng độ ban đầu : $C = \dfrac{C_o V_o}{V}$

$V_{NaCl} = V_{01} = 10{,}00\ ml$; $V_{AgNO_3} = V_{02} = 5{,}00ml$

$$V = V_{01} + V_{02}$$

$$C_{NaCl} = \frac{0{,}012 . 10{,}00}{15{,}00} = 0{,}0080M \ ; C_{AgNO_3} = \frac{0{,}021.5{,}00}{15{,}00} = 0{,}0070M$$

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

$C_{Na^+} = C_{Cl^-} = 0{,}0080M$; $C_{Ag^+} = C_{NO_3^-} = 0{,}0070M$

Phản ứng : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Nồng độ cân bằng : $[Na^+] = C_{Na^+} = 0{,}08M$

$[NO_3^-] = C_{NO_3^-} = 0{,}0070M$

$[Ag^+] < C_{Ag^+}$; $[Cl^-] < C_{Cl^-}$

II – ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN NỒNG ĐỘ BAN ĐẦU

Nồng độ ban đầu của một cấu tử nghiên cứu bằng tổng nồng độ cân bằng và nồng độ đã phân li hoặc đã tham gia phản ứng hóa học của cấu tử đó. Chẳng hạn, trong dung dịch axit HA

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Trong trường hợp cấu tử ở trạng thái ban đầu là đơn phân, nhưng ở trạng thái cân bằng lại tồn tại ở dạng kết hợp, hoặc ngược lại thì khi biểu diễn định luật bảo toàn nồng độ phải tính đến hệ số hợp thức của cấu tử khi tham gia phản ứng.

Thí dụ, trong dung dịch K_2CrO_4 có các ion K^+, CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, nên có thể viết các biểu thức định luật bảo toàn nồng độ :

$$C_{K^+} = [K^+] = 2C_{K_2CrO_4}$$

$$C_{CrO_4^{2-}} = 2[Cr_2O_7^{2-}] + [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] = C_{K_2CrO_4}$$

§9.3. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG (ĐLTDKL)

I – BIỂU THỨC ĐLTDKL

Đối với cân bằng

$$aA \rightleftharpoons bB + cC \qquad K \qquad (9.6)$$

ta có : $$\frac{(B)^b(C)^c}{(A)^a} = K \qquad (9.7)$$

ở đây, kí hiệu ( ) chỉ hoạt độ của các cấu tử (đối với các chất khí là hoạt áp). Có thể coi hoạt độ là "nồng độ hiệu lực" của

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

các chất khi tham gia phản ứng. Thực tế, trong dung dịch các chất điện li do sự tương tác giữa các phần tử của chất điện li với nhau cũng như với các phân tử của dung môi mà "nồng độ hiệu lực" này khác với nồng độ thực của các phần tử. Hoạt độ liên hệ với nồng độ bởi hệ thức :

$$(i) = [i]f_i \qquad (9.8)$$

ở đây (i) chỉ hoạt độ của cấu tử i,
$[i]$ chỉ nồng độ của i
f_i là hệ số hoạt độ của i.

Hệ số hoạt độ của các ion trong dung dịch chất điện li phản ảnh tương tác tĩnh điện của các ion với nhau, vì vậy nó phụ thuộc sự có mặt của các ion trong dung dịch thể hiện qua đại lượng "lực ion" I.

$$I = \frac{1}{2}\sum_j [j]Z_j^2 \qquad (9.9)$$

ở đây, [j] là nồng độ của ion j bất kì có mặt trong dung dịch
Z_j là điện tích của ion j.

Trong các dung dịch loãng có thể tính hệ số hoạt độ theo phương trình gần đúng của Đơbai – Hucken :

$$\lg f_j = -AZ_j^2\sqrt{I} \qquad (9.10)$$

ở đây A là đại lượng phụ thuộc bản chất của dung môi và nhiệt độ. Trong dung dịch nước ở 25^oC ta có phương trình gần đúng :

$$\lg f_j = -0{,}50Z_j^2.\sqrt{I} \qquad (9.11)$$

Thí dụ 9.4.

Tính hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch HCl 0,0010*M* và NaCl 0,0090*M*.

$$\begin{array}{lcccc} HCl & \rightarrow & H^+ & + & Cl^- \\ & & 0{,}0010 & & 0{,}0010 \\ NaCl & \rightarrow & Na^+ & + & Cl^- \\ & & 0{,}0090 & & 0{,}0090 \end{array}$$

$$I = \frac{1}{2}(0{,}0010.1^2 + 0{,}0010.1^2 + 0{,}0090.1^2 + 0{,}0090.1^2)$$

$$I = \frac{1}{2}(2.0{,}0010 + 2.0{,}0090) = 0.010$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 300B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$\lg f_{H^+} = -0,5.1^2\sqrt{0,010} = -0,050 = \bar{1},950$$

$$f_{H^+} = 0,89$$

$$(H^+) = 0,89.0,0010 = 8,9.10^{-4}M$$

Người ta thường quy ước :

- hoạt độ của các chất rắn nguyên chất bằng 1 ;

- hoạt độ của các chất lỏng nguyên chất ở áp suất và nhiệt độ xác định, cũng bằng 1. Một cách gần đúng có thể coi hoạt độ của các phân tử dung môi trong dung dịch loãng bằng đơn vị.

- Hoạt áp của các chất khí được chấp nhận bằng áp suất riêng phần của khí đó.

- Trong các dung dịch vô cùng loãng của các chất điện li thì có thể coi hệ số hoạt độ bằng đơn vị và hoạt độ bằng nồng độ.

Trong biểu thức đltdkl (9.7) K được gọi là hằng số cân bằng nhiệt động của phản ứng (9.6). Ở nhiệt độ xác định K không phụ thuộc nồng độ các chất phản ứng cũng như lực ion của dung dịch mà chỉ phụ thuộc bản chất của các chất phản ứng, bản chất của dung môi.

Thay biểu thức (9.8) vào (9.7) ta có :

$$K = \frac{[B]^b[C]^c}{[A]^a} \cdot \frac{f_B^b f_C^c}{f_A^a}$$

Trong trường hợp khi có thể coi các hệ số hoạt độ bằng 1 thì

$$K = K_C = \frac{[B]^b[C]^c}{[A]^a} \qquad (9.12)$$

Ở đây, K_C là hằng số cân bằng nồng độ, phụ thuộc vào lực ion của dung dịch (do đó phụ thuộc nồng độ các chất điện li trong dung dịch).

Trong các phép tính gần đúng có tính chất định hướng để giải thích hiện tượng ta có thể chấp nhận $K_C \approx K$ và phép tính được thực hiện qua nồng độ mà không qua hoạt độ.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

II – BIỂU DIỄN ĐLTDKL ĐỐI VỚI MỘT SỐ DẠNG CÂN BẰNG

1. Cân bằng axit -- bazơ

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{(H_3O^+)(A^-)}{(HA)}$$

K_a = hằng số phân li của axit HA

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{(BH^+)(OH^-)}{(B)}$$

K_b = hằng số phân li của bazơ B

2. Cân bằng tạo phức

$$M^{n+} + mX^- \rightleftharpoons MX_m^{(m-n)-} \qquad \beta_m = \frac{(MX_m)^*}{(M)(X)^m}$$

β_m = hằng số bền hoặc hằng số tạo thành của phức MX_m

3. Cân bằng oxi hóa – khử

$$aOx_1 + bKh_2 \rightleftharpoons aKh_1 + bOx_2 \qquad K$$

$$K = \frac{(Kh_1)^a(Ox_2)^b}{(Ox_1)^a(Kh_2)^b}$$

K là hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa – khử.

4. Cân bằng tạo hợp chất ít tan

$$M_mA_n \downarrow \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-} \qquad K_s$$

$$K_s = (M^{n+})^m(A^{m-})^n$$

K_s = tích số tan của kết tủa M_mA_n

5. Cân bằng tan của chất khí trong dung dịch. Hằng số Henri

Thí dụ : $H_2 \uparrow \rightleftharpoons H_2(aq)$ $\qquad K = \frac{(H_2)aq}{p_{H_2}} \approx \frac{[H_2]aq}{p_{H_2}}$

---

* Để đơn giản chúng tôi không ghi điện tích các ion

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ, HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Khi áp suất riêng phần $p_{H_2} = 1at$ thì hằng số Henri K bằng độ tan L của khí $K = [H_2]aq = LH_2$ (aq chỉ pha nước).

6. Cân bằng phân bố chất tan giữa 2 dung môi không trộn lẫn

Thí dụ : $I_{2(aq)} \rightleftharpoons I_2(CHCl_3)$ K_D = hằng số phân bố

$$K_D = \frac{[I_2]CHCl_3}{[I_2]_{aq}} \quad \text{(aq chỉ pha nước)}$$

Thí dụ 9.5.

Biểu diễn định luật tác dụng khối lượng cho các cân bằng sau đây (coi hệ số hoạt độ của các ion bằng 1)

a) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ K_w

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

b) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ K_a

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

c) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ K_b

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

d) $Ag(NH_3)_2^+ + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_4^+ + 2H_2O$ K

$$K = \frac{[Ag^+][NH_4^+]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][H_3O^+]^2}$$

e) $CaCO_3 \downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ K_s

$$K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

g) $CaC_2O_4 \downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + CH_3COO^- + HC_2O_4^-$ K

$$K = \frac{[Ca^{2+}][CH_3COO^-][HC_2O_4^-]}{[CH_3COOH]}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 31000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

h) $2AgCl \downarrow + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + 2Cl^- + 2H^+$ $\quad K$

$$K = \frac{[Cl^-]^2[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

i) $CO_2\uparrow \rightleftharpoons CO_2(aq)$ $\quad K = \dfrac{[CO_2]aq}{p_{CO_2}}$

k) $Br_2(aq) \rightleftharpoons Br_2(C_6H_6)$ $\quad K_D = \dfrac{[Br_2]C_6H_6}{[Br_2]aq}$

§9-4. ĐÁNH GIÁ CHIỀU HƯỚNG VÀ MỨC ĐỘ XẨY RA CỦA CÁC PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

Để dự đoán chiều hướng và mức độ xẩy ra của các phản ứng có thể đánh giá bán định lượng dựa trên giá trị hằng số cân bằng của các quá trình xẩy ra hoặc đánh giá định lượng dựa trên việc tính thành phần cân bằng của các hệ nghiên cứu.

I - SO SÁNH CÁC HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Để đánh giá mức độ xẩy ra của các quá trình có thể so sánh các giá trị hằng số cân bằng được thiết lập trong cùng điều kiện (lực ion, nhiệt độ). Dĩ nhiên hằng số cân bằng K càng lớn hoặc chỉ số hằng số $pK = -\lg K$ càng bé thì phản ứng càng xẩy ra mạnh theo chiều thuận.

Tuy vậy, chỉ có thể so sánh các phản ứng cùng loại, thí dụ cùng là phản ứng phân li của đơn axit, cùng là phản ứng hòa tan của các kết tủa cùng loại phân tử (nhị tố, tam tố, v.v...).

Thí dụ 9.6.

Trong dung dịch HCOOH và HCN có các quá trình

$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$ $\quad K = 2.10^{-4}$ (1)

$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$ $\quad K' = 5.10^{-10}$ (2)

vì $K \gg K'$ nên trong dung dịch cân bằng (1) là quá trình chủ yếu.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Thí dụ 9.7. Trong dung dịch bão hòa Ag_2CrO_4 và Ag_2S

$$Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_s = 10^{-12} \qquad (1)$$

$$Ag_2S \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-} \qquad K'_s = 10^{-49} \qquad (2)$$

vì K_s (Ag_2CrO_4) $\gg$ K'_s (Ag_2S) nên quá trình (1) là chủ yếu, nghĩa là nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch chủ yếu là do Ag_2CrO_4 tan ra.

II – TỔ HỢP CÁC CÂN BẰNG

Hằng số cân bằng của các quá trình cơ bản thường được cho trong các bảng tra cứu. Tuy vậy, trong thực tế để tiện cho việc suy luận, giải đoán hiện tượng và tính toán thành phần cân bằng, người ta thường phải tổ hợp từ các cân bằng riêng lẻ đã cho để thu được cân bằng thích hợp. Hằng số của cân bằng tổ hợp được tính từ hằng số của các cân bằng riêng lẻ đã cho.

Sau đây là một số dạng tổ hợp thường gặp

1. Biểu diễn cân bằng theo chiều nghịch

quá trình thuận : $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ $\qquad K$

quá trình nghịch : $M^+ + A^- \rightleftharpoons MA$ $\qquad \beta$

Ta có : $$\beta = \frac{[MA]}{[M^+][A^-]} = \left(\frac{[M^+][A^-]}{[MA]}\right)^{-1} = K^{-1}$$

Như vậy, hằng số cân bằng của quá trình nghịch bằng nghịch đảo hằng số của quá trình thuận.

2. Cộng các cân bằng

Hằng số của cân bằng tổ hợp bằng tích các hằng số của các cân bằng riêng lẻ.

$$M + A \rightleftharpoons MA \qquad k_1$$

$$MA + A \rightleftharpoons MA_2 \qquad k_2$$

$$M + 2A \rightleftharpoons MA_2 \qquad \beta_2 = ?$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Ta có $\frac{[MA]}{[M][A]} = k_1$ và $\frac{[MA_2]}{[MA][A]} = k_2$

Nhân vế theo vế của hai biểu thức trên ta được :

$$\frac{[MA_2]}{[M][A]^2} = k_1k_2 = \beta_2, \text{ vậy } \beta_2 = k_1k_2$$

Khi cộng các cân bằng cần cộng các số hạng trong từng vế một và loại trừ các cấu tử cùng có mặt ở cả hai vế với hệ số hợp thức như nhau.

3. Nhân cân bằng với một thừa số

Đây là trường hợp đặc biệt của việc cộng cân bằng

$$M + X \rightleftharpoons MX \qquad \beta$$

Nhân cân bằng này với $n = 2$

$$2M + 2X \rightleftharpoons 2MX \qquad K$$

$$K = \frac{[MX]^2}{[M]^2[X]^2} = \left(\frac{[MX]}{[M][X]}\right)^2 = \beta^2$$

Vậy hằng số cân bằng tổ hợp bằng hằng số của cân bằng riêng lẻ lũy thừa n.

4. Một số thí dụ về tổ hợp cân bằng

Thí dụ 9.8.

Tính hằng số của cân bằng hòa tan AgCl trong NH_3 :

AgCl tan trong nước : $AgCl \downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = 1{,}00.10^{-10}$

ion Ag^+ tạo phức với NH_3 : $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = 10^{7{,}24}$

AgCl tan trong NH_3 : $AgCl \downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \qquad K$

$$K = K_s\,\beta_2 = 1{,}00.10^{-10}.10^{7{,}24} = 10^{-2{,}76} = 1{,}74.10^{-3}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thí dụ 9.9. Cho biết :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad K_{a1} \qquad (1)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} \qquad (2)$$

Tính hằng số cân bằng của các quá trình :

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b_1} \qquad (3)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b_2} \qquad (4)$$

Tổ hợp cân bằng phân li của nước với cân bằng (2) viết theo chiều nghịch ta sẽ có (3) :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1,00.10^{-14}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad K_{a2}^{-1} = (10^{-10,33})^{-1}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_b = K_w K_{a2}^{-1}$$

$$K_{b_1} = 10^{-14}(10^{-10,33})^{-1} = 10^{-3,67} = 2,14.10^{-4}$$

Tương tự, tổ hợp cân bằng phân li của nước với cân bằng (1) viết theo chiều nghịch ta có (4) :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1,00.10^{-14}$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_{a1}^{-1} = (10^{-6,35})^{-1}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b_2}$$

$$K_{b_2} = K_w K_{a1}^{-1} = 10^{-14}(10^{-6,35})^{-1} = 10^{-7,65}$$

$$= 2,24.10^{-8}$$

III – ĐÁNH GIÁ GẦN ĐÚNG THÀNH PHẦN CÂN BẰNG

1. Định luật hợp thức

a) Tọa độ phản ứng

Đối với một phản ứng đã cho thì tỉ số giữa độ biến đổi số *mol* Δn của một cấu tử i (hoặc độ biến đổi nồng độ mol ΔC,

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 310000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

nếu thể tích hỗn hợp phản ứng không đổi) với hệ số hợp thức (ν) của cấu tử đó là giống nhau đối với mọi chất tham gia phản ứng. Tỉ số này được gọi là tọa độ phản ứng (x)

$$x = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \text{ hoặc } x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i} \qquad (9.13)$$

Các hệ thức (9.13) được dùng để đánh giá độ biến đổi *mol* (hoặc nồng độ) các chất trong phản ứng.

Thí dụ 9.10.

Xét phản ứng giữa 1 *mol* Al và 0,7 *mol* $CuSO_4$ để tạo thành 0,2 *mol* $Al_2(SO_4)_3$.

	$2Al$	$+ 3CuSO_4$	$\rightarrow 3Cu$	$+ Al_2(SO_4)_3$
Hệ số hợp thức ν	2	3	3	1
Số *mol* ban đầu, n^o	1	0,7	0	0
Số *mol* sau phản ứng, n	1−0,4 =0,6	0,7−0,6 =0,1	0,6	0,2
Độ biến đổi số *mol*, Δn	−2.0,2 =−0,4	−3.0,2 =−0,6	3.0,2 =0,6	0,2.1 =0,2

Ở đây, tỉ số giữa số mol $Al_2(SO_4)_3$ tạo thành (0,2) với hệ số hợp thức tương ứng (1) là $\frac{0,2}{1} = 0,2$ = tọa độ phản ứng, là đại lượng chung cho mọi chất. Nhân đại lượng này với hệ số hợp thức của từng chất sẽ được độ biến đổi *mol* của các chất còn lại :

$$\Delta n_{Cu} = 0,2.3 = 0,6 \; ; \; \Delta n_{Al} = 0,2.2 = 0,4 \; ;$$
$$\Delta n_{CuSO_4} = 0,2.3 = 0,6$$

Để cho tiện ta quy ước biểu diễn độ biến đổi số *mol* của các chất ban đầu có giá trị âm vì số *mol* của chúng bị tiêu thụ trong phản ứng, còn độ biến đổi *mol* của các sản phẩm phản ứng có dấu dương, vì chúng được tạo thành sau phản ứng.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 0931000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Như vậy, $\Delta n_{Al} = -0,4$; $\Delta n_{CuSO_4} = -0,6$;

$\Delta n_{Cu} = 0,6$; $\Delta n_{Al_2(SO_4)_3} = 0,2$.

Từ (9.13) ta thấy điều này đúng nếu quy ước $\nu_i < 0$ đối với các chất đầu và $\nu_i > 0$ đối với các chất cuối.

Tổng đại số số *mol* ban đầu n^o (hoặc nồng độ C^o) với Δn (hoặc ΔC) cho ta số mol n (hoặc nồng độ C) của chất sau phản ứng như đã thấy trong sơ đồ tính ở trên.

$$n_i = n_i^o + \Delta n_i$$

$$C_i = C_i^o + \Delta C_i \qquad (9.14)$$

b) Tọa độ cực đại. Trong một phản ứng khi nồng độ ban đầu của các cấu tử khác nhau thì mức độ phản ứng phụ thuộc vào tỉ số giữa nồng độ ban đầu với hệ số hợp thức của mỗi chất. Tỉ số có giá trị bé nhất là *tọa độ cực đại* của phản ứng, x_{max}.

Thí dụ 9.11.

Xét hỗn hợp phản ứng gồm $Cr_2O_7^{2-}$ 0,10*M*, NO_2^- 0,12*M*, H^+ 0,40*M*.

$$3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

Hệ số hợp thức ν	−3	−1	−8	3	2
Nồng độ ban đầu, C^o	0,12	0,10	0,40	–	–
Độ biến đổi nồng độ, ΔC	$-3x$	$-x$	$-8x$	$3x$	$2x$
Nồng độ sau phản ứng, C	$0,12-3x$	$0,10-x$	$0,40-8x$	$3x$	$2x$

Ở đây, x là tọa độ phản ứng, nồng độ H_2O được coi là không đổi vì là dung môi.

Phản ứng đạt hiệu suất cao nhất nếu sau phản ứng nồng độ của các chất đầu triệt tiêu :

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đối với NO_2^- : $0,12 - 3x = 0 \rightarrow x = \frac{0,12}{3} = 0,040$

$Cr_2O_7^{2-}$: $0,10 - x = 0 \rightarrow x = 0,10$

H^+ $0,40 - 8x = 0 \rightarrow x = \frac{0,40}{8} = 0,050$

Việc so sánh cho ta thấy tọa độ phản ứng nếu tính đối với NO_2^- là bé nhất. Như vậy, phản ứng sẽ diễn ra cho đến khi hết hoàn toàn NO_2^- ; nói cách khác thì so với các cấu tử khác ($Cr_2O_7^{2-}$, H^+) nồng độ của NO_2^- là thiếu. Vậy toạ độ phản ứng cực đại là $x_{max} = 0,040$.

c) Thành phần giới hạn là thành phần của hệ sau khi phản ứng xảy ra tương ứng với điều kiện ban đầu đã cho, tức là ứng với tọa độ phản ứng cực đại. Trong thí dụ 9.12 với $x_{max} = 0,040$ ta có :

$$3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

C^o	0,12	0,10	0,40	–	–
ΔC	–0,120	–0,040	–0,320	0,120	0,080
C	**0**	0,06	0,080	0,120	0,080

Vậy thành phần giới hạn sẽ là : $Cr_2O_7^{2-}$ 0,060*M* ; H^+ 0,080*M* NO_3^- 0,12*M* và Cr^{3+} 0,080*M*.

Thành phần giới hạn cũng có thể là thành phần cân bằng nếu sau phản ứng chính các cấu tử của hệ không tham gia một tương tác hóa học nào khác.

2. Tính thành phần cân bằng theo định luật tác dụng khối lượng

Trong trường hợp đơn giản nhất thường gặp, khi trong hệ chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể tổ hợp định luật bảo toàn nồng độ với định luật tác dụng khối lượng để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử. Chẳng hạn, trong dung dịch MX nồng độ *C mol/l* có cân bằng duy nhất

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$$MX \rightleftharpoons M^+ + X^- \qquad K \qquad (9.15)$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu đối với MX ta có :

$$C_{MX} = C = [MX] + [M^+] \qquad (9.16)$$

Nếu đặt $[M^+] = [X^-] = x$ thì từ (9.16) ta có

$$[MX] = C - x$$

Thay các giá trị $[M^+]$, $[X^-]$, [MX] vào biểu thức đltdkl đối với (9.15) ta có :

$$\frac{[M^+][X^-]}{[MX]} = K$$

$$\frac{x^2}{C - x} = K \qquad (9.17)$$

Việc giải phương trình bậc 2 rút ra từ (9.17)

$$x^2 + Kx - KC = 0$$

cho ta giá trị x và từ đây ta tính ra nồng độ các cấu tử có mặt.

Để cho tiện ta ghi theo sơ đồ (9.15) tương tự như trong thí dụ (9.11)

		MX	$\rightleftharpoons$	M^+	+	X^-	K
cân bằng :							
nồng độ ban đầu :	C	C					
nồng độ cân bằng :	[ ]	$C - x$		x		x	
độ biến đổi nồng độ :	ΔC	$-x$		x		x	
tọa độ phản ứng :	x						

$$\frac{x^2}{C - x} = K$$

Từ (9.17) ta thấy nếu $x \ll C$ thì có thể đánh giá nhanh x :

$$x = \sqrt{K.C} \qquad (9.18)$$

Muốn vậy, trong trường hợp K rất bé thì nên chọn ẩn số là một trong các cấu tử ở vế phải của phương trình phản ứng, còn nếu K rất lớn thì nên chọn sao cho ẩn số ở vế trái của cân bằng (trong mọi trường hợp ẩn số phải là nồng độ của cấu tử có nồng độ bé nhất).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thí dụ 9.12.

Tính nồng độ cân bằng của các phần tử (thường nói tắt là tính cân bằng) trong dung dịch axit xianhiđric HCN 0,010*M*. Giả thiết trong dung dịch chỉ có cân bằng

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^- \quad K = 10^{-9,35}$$

C	0,010			
[ ]	0,010−x		x	x

$$\frac{x^2}{0,010-x} = 10^{-9,35}$$

K rất bé, coi $x \ll 0,010$ vậy $x = \sqrt{10^{-9,35}.0,010} = 10^{-5,675}$

$x \ll 0,010$ nên ta có $[H_3O^+] = [CN^-] = 10^{-5,675} = 2,1.10^{-6}M$

$$[CN^-] = 0,010M$$

(ở đây x là ẩn số cũng là tọa độ phản ứng)

Thí dụ 9.13.

Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi lắc bột Ni với dung dịch Pb^{2+} 0,010*M* và Ni^{2+} 0,100*M*.

Phản ứng	$Ni + Pb^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + Pb$	$K = 10^3$
C	0,010		0,100	
[ ]	y		0,100 + (0,010 − y)	
ΔC	− (0,010 − y)		(0,010 − y)	

Ở đây, K lớn nên ta đặt ẩn số ở vế trái : $[Pb^{2+}] = y$, do đó tọa độ phản ứng sẽ là (0,010 − y)

Đltdkl : $\frac{(0,110-y)}{y} = 10^3$

Đặt $y \ll 0,110$ ta tính được $y = 1,1.10^{-4} \ll 0,110$

Vậy $[Ni^{2+}] = 0,11M$; $[Pb^{2+}] = 1,1.10^{-4}M$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Thí dụ 9.14.

Đánh giá khả năng oxi hóa ion Br^- bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit. Cho $C_{Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}10M$; $C_{Br^-} = 0{,}010M$ và $C_{H^+} = 1{,}0M$; $\lg K = 25$

Phản ứng xảy ra như sau :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Br_2 \quad (1)$$

C	0,10	0,010	1,0			
[ ]	$0{,}10 - \left(\frac{0{,}01-6y}{6}\right)$	$6y$	$1{,}0 - 14\frac{0{,}01-6y}{6}$	$2\frac{0{,}01-6y}{6}$		$3\frac{0{,}01-6y}{6}$
ΔC	$-\left(\frac{0{,}010-6y}{6}\right)$	$-(0{,}01-6y)$	$-14\frac{0{,}01-6y}{6}$	$2\frac{0{,}01-6y}{6}$		$3\frac{0{,}01-6y}{6}$

Vì tọa độ phản ứng cực đại đối với Br^- $\left(\frac{0{,}010}{6}\right)$ là bé nhất, nên đây là tọa độ phản ứng cực đại của phản ứng. K rất lớn, do đó ta đặt ẩn số ở bên trái. Để cho tiện ta đặt $[Br^-] = 6y$. Tọa độ phản ứng sẽ là

$$x = \frac{0{,}010 - 6y}{6} = \frac{0{,}010}{6} - y$$

Độ biến đổi mol (ΔC) và nồng độ sau phản ứng (C) đối với các cấu tử khác được tính theo (9.14) và có ghi trong sơ đồ trên.

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có :

$$\frac{[Cr^{3+}]^2[Br_2]^3}{[Cr_2O_7^{2-}][Br^-]^6[H^+]^{14}} = K = 10^{25} =$$

$$= \frac{\left(\frac{0{,}010-6y}{6}\right)^5 . 3^3 . 2^2}{(6y)^6 \left(0{,}1 - \frac{0{,}01-6y}{6}\right)\left[1 - 14\frac{0{,}01-6y}{6}\right]^{14}}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đặt $6y \ll 0{,}010$ hay $y \ll \frac{0{,}010}{6}$ ta tính được

$$6y = 4{,}6.10^{-7} \ll 0{,}010$$

Vậy $[Br^-] = 6y = 4{,}6.10^{-7}$

% Br^- còn lại, không tham gia phản ứng $= \frac{4{,}6.10^{-7}.10^2}{0{,}010} \approx$ 0,005%. Phản ứng oxi hóa Br^- đã xảy ra hoàn toàn.

Chú ý : Vì K của phản ứng (1) rất lớn, nên có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Lúc đó $C_{Cr^{3+}} = \frac{0{,}01}{3}$; $C_{Br_2} = \frac{0{,}01}{2}$; $C_{Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}098$; $C_{H^+} = 0{,}98$ và tính nồng độ cân bằng theo cân bằng nghịch với (1).

§9-5. PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

I – CÁC AXIT VÀ BAZƠ

Theo thuyết điện li của Arêniut thì axit là những chất có khả năng phân li trong dung dịch thành ion hiđro, còn bazơ là những chất có khả năng phân li thành ion hiđroxit :

axit : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

bazơ : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Theo thuyết Brônstet thì axit là những chất có khả năng nhường proton, còn bazơ là những chất có khả năng thu proton.

$$\underset{\text{axit}}{A} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{bazơ}\\\text{liên hợp}}}{B} + \underset{\text{proton}}{p}$$

Khi axit A nhường proton thì sẽ sinh ra bazơ B có khả năng nhận proton, vì vậy B là bazơ liên hợp của A. Axit càng mạnh thì bazơ liên hợp càng yếu và ngược lại.

Axit chỉ có thể nhường proton cho một bazơ thứ hai có khả năng nhận proton của nó. Vì vậy phản ứng axit – bazơ bao giờ cũng liên quan đến hai cặp axit – bazơ :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$A_1 \rightleftharpoons B_1 + p$$
$$B_2 + p \rightleftharpoons A_2$$

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2 \qquad (9.19)$$

axit 1 bazơ 2 bazơ axit
liên hợp 1 liên hợp 2

các cặp axit – bazơ : A_1/B_1 và A_2/B_2.

Phản ứng (9.19) xảy ra càng mạnh nếu axit A_1 và bazơ B_2 càng mạnh.

Thông thường nồng độ của một trong hai cấu tử A_1 hoặc B_2 chiếm ưu thế và sẽ đóng vai trò dung môi.

II – PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ TRONG NƯỚC

Nước là chất điện li lưỡng tính vừa có tính axit, vừa có tính bazơ :

$$(y + 1)\,H_2O \rightleftharpoons p + OH^-.y\,H_2O$$

axit

$$(x + 1)\,H_2O + p \rightleftharpoons H_3O^+.x\,H_2O$$

bazơ

Tổng quát :

$$(2 + x + y)H_2O \rightleftharpoons H_3O^+.xH_2O + OH^-.yH_2O \quad K_w \qquad (9.20)$$

Ở đây, ion hiđroni $H_3O^+.xH_2O$ biểu diễn trạng thái tồn tại của proton trong dung dịch dưới dạng ion hiđrat hóa, đặc trưng cho tính axit, ion $OH^-.yH_2O$ biểu diễn ion hiđroxit hiđrat hóa, đặc trưng cho tính bazơ. Để đơn giản người ta thường viết (9.20) dưới dạng :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (9.20a)$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (9.20a) ta có :

$$(H_3O^+)(OH^-) = K_w = 1{,}008.10^{-14} \quad (\text{ở } 25^oC)$$

Vì tích số ion của nước K_w bé nên H_2O là chất điện li rất yếu. Trong nước nguyên chất, hoặc trong các dung dịch loãng

LỜ DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

có thể coi $(H_3O^+) = [H_3O^+]$; $(OH^-) = [OH^-]$, vì vậy ta có biểu thức gần đúng :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \qquad (9.21)$$

Để đặc trưng tính axit - bazơ của dung dịch người ta dùng khái niệm

$$pH = -\lg(H_3O^+) \text{ hoặc } pH \approx -\lg[H_3O^+] \text{ và}$$

$$pOH = -\lg(OH^-) \text{ hoặc } pOH \approx -\lg[OH^-]$$

Lấy logarit biểu thức (9.21) và đổi dấu ta sẽ có biểu thức

$$pH + pOH = 14 \qquad (9.21a)$$

Biểu thức (9.21a) đúng đối với bất kì dung dịch nước nào.

Trong nước nguyên chất, theo cân bằng (9.20a) ta có :

$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1.10^{-7}$ và $pH = pOH = 7$

Trong dung dịch axit $[H_3O^+] > 1.10^{-7}$ và $pH < 7$, $pOH > 7$

Trong dung dịch bazơ $[H_3O^+] < 1.10^{-7}$ và $pH > 7$, $pOH < 7$

III - BIỂU DIỄN CÂN BẰNG TRONG CÁC DUNG DỊCH AXIT - BAZƠ

1. Các axit mạnh và bazơ mạnh

Các axit mạnh nhường hoàn toàn proton cho nước. Chẳng hạn, trong dung dịch axit mạnh HX có các cân bằng sau :

Cân bằng phân li của nước $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ (9.22)

Cân bằng phân li của axit $HX + H_2O \rightarrow H_3O^+ + X^-$ (9.23)

$$\left(\text{hoặc viết đơn giản : } \begin{matrix} H_2O & \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\ HX & \rightarrow H^+ + X^- \end{matrix}\right)^*$$

(*) Nếu đơn giản có thể viết cân bằng phân li của nước dưới dạng :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Ở đây, các kí hiệu H^+ và OH^- đều tượng trưng cho các ion hiđroni và hiđroxit hiđrat hóa.

Cũng vậy, có thể biểu diễn cân bằng phân li của axit, ví dụ HX dưới dạng :

$$HX \rightarrow H^+ + X^-$$

Dĩ nhiên khi ấy $pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[OH^-]$.

Về sau này chúng tôi sẽ dùng cả hai kí hiệu H_3O^+ và H^+ để chỉ ion hiđroni.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Khi có mặt lượng lớn H_3O^+ do HX phân li ra thì cân bằng (9.22) sẽ bị chuyển dịch sang trái, do đó $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ và ta có

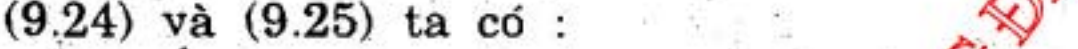
$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HX} + [H_3O^+]_{H_2O} \approx [H_3O^+]_{HX} = C_{HX}$$

Các bazơ mạnh hoàn toàn thu proton của nước và giải phóng ra một lượng tương đương ion OH^-. Chẳng hạn, trong dung dịch bazơ mạnh MOH :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (9.24)$$

$$MOH + H_3O^+ \rightarrow M^+ + 2H_2O \qquad (9.25)$$

Tổ hợp (9.24) và (9.25) ta có :



$$MOH \rightarrow M^+ + OH^- \qquad (9.26)$$

Nồng độ ion OH^- giải phóng ra theo (9.26) bằng đúng nồng độ ban đầu của MOH.

Như vậy, trong dung dịch MOH có các quá trình :

phân li của nước $\quad 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (9.27)$

phân li của bazơ mạnh $\quad MOH \rightarrow M^+ + OH^- \qquad (9.28)$

Do nồng độ ion OH^- giải phóng ra từ (9.28) lớn nên cân bằng phân li (9.27) của nước chuyển dịch sang trái và do đó

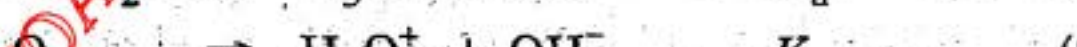
$$[H_3O^+] \ll [OH^-],\ [OH^-] = [OH^-]_{MOH} + [OH^-]_{H_2O}$$

$$\approx [OH^-]_{MOH} = C_{MOH}$$

2. Các đơn axit và đơn bazơ yếu

Các đơn axit phân li một phần. Trong dung dịch có cân bằng phân li của axit và cân bằng phân li của nước :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a \qquad (9.29)$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (9.30)$$

Thông thường $K_a \gg K_w$ nên nồng độ ion hiđroni có mặt trong dung dịch chủ yếu là do axit phân li ra.

Các đơn bazơ thu proton của nước để sinh ra ion OH^- :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (9.31)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Có thể coi cân bằng (9.31) là tổ hợp của hai cân bằng :

- cân bằng phân li của nước

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (9.32)$$

- và cân bằng thu proton của A^-

$$A^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HA + H_2O \qquad (9.33)$$

Tổ hợp (9.32) và (9.33) sẽ cho ta cân bằng (9.31)

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w$$

$$A^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HA + H_2O \qquad K_a^{-1}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b$$

ở đây K_b là hằng số bazơ của A^- :

$$K_b = K_w.K_a^{-1} \qquad (9.34)$$

(Chú ý rằng phản ứng 9.31 đôi khi được gọi là phản ứng thủy phân của ion A^- và K_b là hằng số thủy phân).

Thông thường $K_b \gg K_w$ nên nồng độ ion OH^- trong dung dịch chủ yếu là do sự proton hóa của bazơ A^- theo (9.31). Các đơn axit có thể là các phân tử trung hòa điện, ví dụ các axit vô cơ (HNO_2, HCN...), các axit hữu cơ (HCOOH, CH_3COOH...) ; các axit cation là sản phẩm kết hợp proton của các bazơ không mang điện, thí dụ NH_4^+ ; $CH_3NH_3^+$... ; các axit anion là anion của một số đa axit mạnh, thí dụ HSO_4^-... Trong bảng 9.1 có ghi chỉ số hằng số phân li axit ($pK_a = -\lg K_a$) của một số đơn axit và chỉ số hằng số phân li bazơ ($pK_b = -\lg K_b$) của các đơn bazơ tương ứng. Giá trị K_b được tính theo (9.34).

Từ bảng 9.1 ta thấy có các axit phân tử, axit anion và axit cation, ngược lại là các bazơ anion, bazơ phân tử tương ứng. Nếu axit càng yếu (pK_a lớn) thì bazơ càng mạnh (pK_b bé).

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Bảng 9.1. **Chỉ số hằng số phân li axit (pK_a) và chỉ số hằng số phân li bazơ (pK_b) của một số đơn axit và đơn bazơ tương ứng.**

Cân bằng phân li của axit	Cân bằng phân li của bazơ	pK_a	pK_b
$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$	9,35	4,65
$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$	3,29	10,71
$HBrO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + BrO^-$	$BrO^- + H_2O \rightleftharpoons HBrO + OH^-$	8,60	5,40
$HClO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO^-$	$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$	7,53	6,47
$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + COO^-$	$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$	3,75	10,25
$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$	4,76	9,24
$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^-$	4,20	9,80
$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^-$	2,00	12,00
$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CrO_4^{2-}$	$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$	6,50	7,50
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	9,24	4,76
$CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3NH_2$	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	10,60	3,40
$(CH_3)_2NH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + (CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	10,87	3,13
$(CH_3)_3NH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + (CH_3)_3N$	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	9,87	4,13

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

3. Các đa axit và đa bazơ

Phân tử các đa axit có khả năng phân li thành nhiều proton. Thí dụ, điaxit H_2A có thể phân li cho ta 2 proton ; triaxit H_3A cho ta 3 proton. Sự phân li của các đa axit xẩy ra theo từng nấc :

$$H_3A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2A^- \qquad K_{a1}$$
$$H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HA^{2-} \qquad K_{a2}$$
$$HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{3-} \qquad K_{a3}$$

Đối với nhiều đa axit thì $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \gg ...$ Điều này là do sự tách proton từ một phân tử không mang điện xẩy ra dễ dàng hơn là sự tách proton từ một anion, sự tách proton từ một anion một điện tích xảy ra dễ hơn từ một anion mang 2 điện tích âm v.v...

Sự phân li của các đa bazơ xảy ra ngược với sự phân li của các đa axit. Thông thường, các muối của các đa axit với các bazơ mạnh là các đa bazơ.

Thí dụ 9.15. H_2CO_3 $CO_2(aq) + H_2O$ là một điaxit :

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1}$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a_2}$$

Na_2CO_3 là muối của axit cacbonic với NaOH nên là một đibazơ :

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}}$$

Bởi vì $K_{a_2} = 10^{-6,35} \gg K_{a_2} = 10^{-10,33}$ nên

$$K_{b_1} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,33}} = 10^{-3,67} \gg K_{b_2} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,35}} = 10^{-7,65}$$

nên trong dung dịch axit cacbonic nấc phân li thứ nhất là chủ yếu, nồng độ ion hiđroni của dung dịch do nấc phân li thứ nhất của H_2CO_3 cung cấp. Cũng vậy trong dung dịch Na_2CO_3 nồng độ ion hiđroxit của dung dịch chủ yếu do nấc phân li thứ nhất của ion CO_3^{2-} sinh ra. Trong bảng 9.2 có cho chỉ số hằng số phân li của một số đa axit và đa bazơ.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

8 - 673

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Bảng 9.2. **Một số đa axit và đa bazơ**

Đa axit	pK_a	Đa bazơ	pK_b
$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	6,35	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	3,67
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	10,33	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	7,65
$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	1,25	$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$	9,73
$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	4,27	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$	12,75
$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	2,23	$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	1,68
$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	7,26	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$	6,74
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	12,32	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$	11,77
$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$	1,76	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$	6,79
$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$	7,21	$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$	12,24
$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	7,02	$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$	1,1
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	12,9	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$	6,98

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

4. Dung dịch các muối kim loại

Dung dịch nước của nhiều ion kim loại (trừ các kim loại kiềm) thường có phản ứng axit. Điều này là do các ion kim loại ở trạng thái hiđrat hóa có khả năng cho proton.

Thí dụ, trong dung dịch $CuCl_2$ ion Cu^{2+} tồn tại dưới dạng ion hiđrat hóa $Cu(H_2O)_n^{2+}$ hoạt động như một axit :

$$Cu(H_2O)_n^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(H_2O)_{n-1}OH^+ + H_3O^+$$

hoặc viết dưới dạng đơn giản :

$$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H_3O^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-8,0}$$

(hoặc $Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$)

hằng số ${}^*\beta = \dfrac{[CuOH^+]\,[H_3O^+]}{[Cu^{2+}]} = 10^{-8,0}$

Tương tự, dung dịch $Fe(NO_3)_3$ có phản ứng khá axit vì :

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H_3O^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-2,17}$$

Các phần tử tạo thành bởi ion kim loại và ion OH^- được gọi là các *phức hiđroxo* của kim loại và các phản ứng giữa ion kim loại với nước như đã nói ở trên được gọi là *phản ứng tạo phức hiđroxo* hoặc đôi khi còn được gọi là phản ứng thủy phân của ion kim loại. ${}^*\beta$ được gọi là *hằng số tạo phức hiđroxo* của ion kim loại.

5. Các chất lưỡng tính

Một số chất vừa có tính axit, vừa có tính bazơ được gọi là các chất lưỡng tính. Thuộc loại này gồm có các amino axit, các hiđroxit của một số kim loại (nhôm, crom, kẽm, chì, thiếc v.v...).

Chẳng hạn, trong dung dịch axit α-aminopropionic $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ có các cân bằng :

$$NH_2-CH(CH_3)-COOH \rightleftharpoons {}^+NH_3-CH(CH_3)-COO^-$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Cân bằng phân li axit :

$$\overset{+}{N}H_3-CH(CH_3)-COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_2-CH(CH_3)-COO^- \qquad K_a = 10^{-9,87}$$

Cân bằng phân li bazơ :

$$\overset{+}{N}H_3-CH(CH_3)-COO^- + H_2O \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3-CH(CH_3)-COOH + OH^- \qquad K_b = 10^{-11,0}$$

Trong dung dịch chì hiđroxit $Pb(OH)_2$ có các cân bằng :

phân li của bazơ :

$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbOH^+ + OH^- \qquad K_{b_1} = 10^{-4,8}$$

$$PbOH^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^- \qquad K_{b_2} = 10^{-6,0}$$

phân li của axit :

$$Pb(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + H_3O^+ \qquad K_a = 10^{-10,8}$$

Một số muối axit của các đa axit (do đa axit bị trung hòa một phần) có tính lưỡng tính.

Xét muối axit $NaHCO_3$ (do H_2CO_3 bị trung hòa 1 nấc)

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

Ion HCO_3^- vừa là một axit :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_a = K_{a2} = 10^{-10,33}$$

vừa là một bazơ :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-7,65}$$

Có thể chứng minh rằng pH của dung dịch muối axit gần bằng giá trị trung bình cộng của hai giá trị pK_a liên quan đến cân bằng cho và thu proton của anion muối axit. Trong thí dụ ở trên ta có :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 - 000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đối với dung dịch $NaHCO_3$:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$$

Đối với muối axit của H_3PO_4 :

NaH_2PO_4 : $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,23 + 7,26}{2} = 4,75$

Na_2HPO_4 : $pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = \frac{7,26 + 12,32}{2} = 9,79$

Chú ý rằng, tuy là chất lưỡng tính nhưng muối axit có thể có phản ứng axit (pH < 7) hoặc phản ứng bazơ (pH > 7).

6. Dung dịch đệm

Hỗn hợp của một đơn axit và một đơn bazơ yếu thí dụ, CH_3COOH và CH_3COONa ; NH_4Cl và NH_3 v.v... có pH ít thay đổi khi ta thêm vào hỗn hợp một lượng nhỏ axit mạnh hoặc bazơ mạnh hoặc khi pha loãng. Chẳng hạn, khi ta thêm một ít HCl vào dung dịch CH_3COOH và CH_3COONa thì xảy ra phản ứng.

$$HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

và axit mạnh HCl đã bị chuyển thành một lượng tương đương axit yếu CH_3COOH. Nếu ta thêm NaOH thì do có mặt CH_3COOH dư nên NaOH đã bị trung hòa hết và chuyển thành một lượng tương đương bazơ yếu (CH_3COO^-)

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Từ cân bằng $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ $\quad K_a$

ta có $[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ (9.35)

Khi nồng độ axit mạnh hoặc bazơ mạnh cho vào rất bé so với nồng độ CH_3COOH và CH_3COO^- có trong hỗn hợp thì nồng độ ion $[H_3O^+]$ thực tế thay đổi rất ít.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 30008 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Cũng vậy, nếu pha loãng dung dịch thì tỉ số $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ trong (9.35) cũng hầu như không thay đổi nên nồng độ ion hiđroni trong dung dịch sau khi pha loãng cũng không thay đổi.

Các dung dịch thuộc loại nêu ở trên được gọi là các *dung dịch đệm*, vì pH của chúng ít thay đổi theo sự biến đổi độ axit của dung dịch cũng như khi pha loãng.

Dung dịch của các muối axit cũng có tính chất của dung dịch đệm vì muối axit có thể đóng vai trò vừa là một axit, vừa là một bazơ.

Các dung dịch đệm đóng vai trò quan trọng trong khoa học và đời sống, vì nhiều quá trình hóa học và sinh hóa chỉ xảy ra ở một khu vực pH xác định được thiết lập bằng một hệ đệm thích hợp.

7. Các chất chỉ thị axit – bazơ là những axit hoặc bazơ hữu cơ có màu dạng axit khác màu dạng bazơ. Nếu kí hiệu dạng axit là HIn và dạng bazơ là In^- thì trong dung dịch chất chỉ thị có cân bằng :

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^- \qquad K_a \qquad (9.36)$$

Theo đltdkl :

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K \qquad (9.37)$$

Từ (9.37) ta suy ra :

$$pH = -\lg[H_3O^+] = pK_a + \lg\frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad (9.38)$$

Màu sắc của chất chỉ thị phụ thuộc tỉ số của hai dạng có màu $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ mà tỉ số này lại phụ thuộc pH, nên chất chỉ thị thay đổi màu theo pH của dung dịch.

Mỗi chất chỉ thị thay đổi màu trong một khoảng pH xác định, được gọi là *khoảng chuyển màu* của chất chỉ thị, ở pH ngoài khoảng chuyển màu thì chỉ có màu của một dạng của chất chỉ thị. Trong bảng (9.3) có ghi một số chất chỉ thị thông dụng.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Bảng 9.3. **Một số chất chỉ thị thông dụng**

Chất chỉ thị	Màu dạng axit HIn	Màu dạng bazơ In	Khoảng pH chuyển màu
Metyl da cam	đỏ	vàng	đỏ 3,1 – 4,4 vàng
Metyl đỏ	đỏ	vàng	đỏ 4 – 6 vàng
Quỳ	đỏ	xanh	đỏ 5 – 8 xanh
Phenolphtalein	không màu	đỏ	không màu 8 – 10 đỏ

Dùng chất chỉ thị có thể đánh giá gần đúng pH của các dung dịch. Thí dụ, ở pH ≤ 5 thì quỳ có màu đỏ ; ở pH ≥ 8 thì quỳ có màu xanh. Ở pH từ 5 – 8 thì chất chỉ thị đổi màu từ đỏ tím sang xanh tím.

Để đánh giá pH chính xác hơn người ta dùng các chất chỉ thị tổng hợp thay đổi màu trong khoảng hẹp pH. Thông thường các chất chỉ thị tổng hợp là hỗn hợp của các chỉ thị thông dụng được lựa chọn sao cho màu thay đổi dần theo pH. Thí dụ, một loại chỉ thị tổng hợp gồm :

metyl da cam (0,03 *g/l*)

metyl đỏ (0,15 *g/l*)

bromthymol xanh (0,30 *g/l*) và

phenolphtalein (0,35 *g/l*)

được pha trong dung dịch rượu etylic 60%. Màu chất chỉ thị thay đổi theo từng đơn vị pH :

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
màu	đỏ	đỏ da cam	da cam	vàng	vàng lục	xanh lục	xanh	tím

Người ta điều chế "giấy pH" bằng cách lấy giấy lọc tẩm dung dịch chỉ thị tổng hợp. Giấy chỉ thị này dùng để xác định nhanh pH.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

IV – ĐÁNH GIÁ PHẢN ỨNG GIỮA CÁC AXIT VÀ BAZƠ

Các axit phản ứng với các bazơ hoặc để tạo ra nước là chất điện li yếu, rất ít phân li, hoặc để tạo ra các axit yếu hoặc bazơ yếu.

Nói chung, các axit mạnh phản ứng với các bazơ mạnh tạo ra nước ít phân li ; các axit mạnh phản ứng với các bazơ yếu tạo ra axit yếu, các bazơ mạnh phản ứng với các axit yếu tạo ra bazơ yếu.

Các axit yếu có thể phản ứng với các bazơ yếu tạo ra các axit và bazơ mới yếu hơn. Dĩ nhiên, mức độ xảy ra của phản ứng phụ thuộc quan hệ giữa hằng số phân li của các axit và bazơ phản ứng.

Việc tính toán và đánh giá mức độ của các phản ứng được thực hiện như trong mục §9.4. Dưới đây ta sẽ xét một số thí dụ để minh họa các trường hợp khác nhau của phản ứng axit – bazơ.

Thí dụ 9.16.

Trộn 100,00*ml* dung dịch HCl có pH = 4,0 với 50,00*ml* dung dịch NaOH có pH = 11,0. Dung dịch thu được có phản ứng axit hay bazơ ?

Các dung dịch gốc :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$pH = 4,0 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4} = C^o_{HCl}$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$pH = 11,0 \rightarrow pOH = 14 - pH = 14 - 11 = 3,0$$

$$\rightarrow [OH^-] = C^o_{NaOH} = 10^{-pOH} = 10^{-3}$$

Dung dịch sau khi trộn :

$$C_{HCl} = \frac{1,0 . 10^{-4} . 100}{150} = 6,67.10^{-5}$$

$$C_{NaOH} = \frac{1,0.10^{-3}.50}{150} = 3,34.10^{-4}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

HCl	+	NaOH → NaCl + H_2O	
$6,67.10^{-5}$		$3,34.10^{-4}$	
–		$(3,34 - 0,667).10^{-4}$	
C_{NaOH}	=	$2,67.10^{-4}$	= $[OH^-]$

pOH = $-\lg[OH^-]$ = 3,57 → pH = 14 - pOH = 10,43

Dung dịch có phản ứng bazơ.

Thí dụ 9.17. Đánh giá phản ứng giữa HCN và metylamin.

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+ \qquad K_a = 10^{-9,35}$$

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-3,40}$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_w^{-1} = 10^{14}$$

$$HCN + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CN^- + CH_3NH_3^+ \qquad K = K_aK_bK_w^{-1} = 10^{1,25}$$

K > 1, phản ứng có xảy ra.

K không thật lớn, phản ứng xảy ra không hoàn toàn.

Để đánh giá định lượng hơn ta giả thiết nồng độ ban đầu các chất là $C_{HCN} = 1,0.10^{-2}M$; $C_{CH_3NH_2} = 1,0.10^{-2}M$ và tính thành phần cân bằng :

	HCN	+ CH_3NH_2	⇌	CN^-	+ $CH_3NH_3^+$	$K = 10^{1,25} = 17,8$
C	0,010	0,010				
[ ]	y	y		0,010 - y	0,010 - y	

$$\frac{(0,010-y)^2}{y^2} = 17,8$$

$$\frac{0,010-y}{y} = 4,22$$

$$y = \frac{0,010}{5,22} = 1,9.10^{-3}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

nồng độ các chất ban đầu còn lại sau phản ứng :

$$[HCN] = [CH_3NH_2] = 1{,}9.10^{-3}$$

% các chất đã phản ứng : $\dfrac{0{,}010 - 1{,}9.10^{-3}}{0{,}010} = 81\%$

Thí dụ 9.18.

Độ điện li của dung dịch HCOOH 0,10*M* thay đổi ra sao khi có mặt

a) HCl 0,010*M*. b) NH_4Cl 1,0*M* và c) CH_3COONa 0,010*M*.

Trong dung dịch HCOOH 0,10*M* :

$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$ $\quad K_a = 10^{-3,75}$ (1)

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$ (2)

$K_a \gg K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu :

	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons$	$HCOO^-$	$+ H_3O^+$
C	0,10		
[ ]	$0{,}10 - x$	x	x

$$\frac{x^2}{0{,}10 - x} = 10^{-3,75}$$

với $x \ll 0{,}10$ ta tính được $x = [HCOO^-] = [H_3O^+] = 4{,}2.10^{-3}$

độ điện li $\alpha = \dfrac{[HCOO^-]}{C_{HCOOH}} = \dfrac{4{,}2.10^{-3}}{0{,}1} = 4{,}2.10^{-2} = 4{,}2\%$

a) Khi có mặt HCl 0,010*M* :

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

0,010 $\qquad$ 0,010

	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	$HCOO^-$	$K_a = 10^{-3,75}$
C	0,10	0,010		
[ ]	$0{,}10 - x$	$0{,}010 + x$	x	

$$\frac{x(0{,}010 + x)}{0{,}10 - x} = 10^{-3,75}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

với $x \ll 0,10$ ta rút ra :

$$x^2 + 10^{-2}x - 10^{-4,75} = 0$$

và $$x = -5.10^{-3} + \sqrt{25.10^{-6} + 10^{-4,75}} = 1,54.10^{-3}$$

Độ điện li $$\alpha = \frac{[HCOO^-]}{C_{HCOOH}} = \frac{1,54.10^{-3}}{0,10} = 0,0154 = 1,5\%$$

Độ điện li của HCOOH giảm $\frac{4,2}{1,5} \approx 3$ lần khi có mặt của HCl. Nguyên nhân là do nồng độ H_3O^+ của HCl phân li ra làm chuyển dịch cân bằng phân li của HCOOH sang trái.

b) Khi có NH_4Cl 1*M* :

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K'_a = 10^{-9,24} \qquad (3)$$

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 10^{-3,75} \qquad (4)$$

Bởi vì $K_{NH_4^+} = K'_a = 10^{-9,24} \ll K_{HCOOH}$ $(= 10^{-3,75})$ nên nồng độ H_3O^+ do (3) tạo ra không ảnh hưởng gì đến cân bằng (4). Như vậy, độ điện li của HCOOH thực tế không bị ảnh hưởng.

c) Khi có CH_3COONa 0,010*M*

$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

Phản ứng xảy ra :

$$HCOOH + CH_3COO^- \rightleftharpoons HCOO^- + CH_3COOH \qquad K = 10^{-3,75}.10^{4,76} = 10^{1,01} \qquad (5)$$

0,10	0,01		
0,09	–	0,01	

Cân bằng :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 10^{-3,75} \qquad (6)$$

C	0,09		0,01
[ ]	0,09 – x	x	0,01 + x

$$\frac{x(0,01+x)}{0,09-x} = 10^{-3,75}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Với $x \ll 0,09$ ta có $x^2 + 10^{-2}x - 1,6.10^{-5} = 0$

suy ra $x = 1,4.10^{-3}$

$[HCOO^-] = 0,01 + x = 1,14.10^{-2}$

độ điện li $\alpha = \dfrac{1,14.10^{-2}}{0,10}.10^2 = 11,4\%$

Độ điện li tăng $\dfrac{11,4}{4,2} \backsim 2,7$ lần. Nguyên nhân chủ yếu là do tương tác của ion CH_3COO^- với axit fomic.

Ta có thể tính chính xác nồng độ $HCOO^-$ trực tiếp từ cân bằng (5) :

	$HCOOH$	+	CH_3COO^-	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	+	CH_3COOH	$10^{1,01}$
C	0,1		0,01					
[ ]	$(0,1 - 0,01 + x)$		x		$0,01 - x$		$0,01 - x$	

$$\frac{(0,01-x)^2}{x(0,09+x)} = 10^{1,01}$$

suy ra $x = 1,06.10^{-4}$

vậy : $C_{HCOO^-} = 0,01 - x \approx 0,01$ như đã giả thiết ở trên là đúng.

Sau đó lại tiếp tục tính theo cân bằng (6) như trên

Thí dụ 9.19.

Trộn 10,00*ml* dung dịch NH_3 0,010*M* với 5,00*ml* dung dịch HCl 0,020*M*. Dung dịch thu được có phản ứng axit hay bazơ ?

$$C_{NH_3} = \frac{0,010.10}{15} = \frac{0,020}{3}$$

$$C_{HCl} = \frac{0,020.5}{15} = \frac{0,020}{3}$$

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

$\dfrac{0,020}{3}$ $\quad$ $\dfrac{0,020}{3}$

– $\quad$ – $\quad$ $\dfrac{0,020}{3}$

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Dung dịch thu được sau khi trộn là dung dịch NH_4Cl $\frac{0,020}{3}M$.

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = 10^{-9,24} \qquad (1)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (2)$$

$K_a \gg K_w$ có thể coi cân bằng (1) là chủ yếu

	NH_4^+	+ H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ NH_3	$K_a = 10^{-9,24}$
C	$\frac{0,020}{3}$				
[ ]	$\frac{0,020}{3} - x$		x		x

$$\frac{x^2}{\frac{0,020}{3} - x} = 10^{-9,24} \text{ suy ra } x = 1,9.10^{-6}$$

$[H_3O^+] = x = 1,9.10^{-6} \rightarrow pH = 5,7$: dung dịch có phản ứng axit yếu

Thí dụ 9.20.

1. Tính pH của dung dịch A gồm CH_3COOH 0,10M và CH_3COONa 0,10M

$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

$$0,10$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 10^{-4,76}$$

	CH_3COOH	+ H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ CH_3COO^-
C	0,10			0,10
[ ]	0,10 − x		x	0,10 + x

$$\frac{x(0,10+x)}{0,10-x} = 10^{-4,76}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

với $x \ll 0{,}10$ ta có : $x = 10^{-4{,}76} \ll 0{,}10$

Vậy $[H_3O^+] = 10^{-4{,}76}$ và pH = 4,76

2. Thêm 0,0010 *mol* HCl vào 1 *lít* dung dịch A thì pH sẽ bằng bao nhiêu ?

Phản ứng xảy ra :

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow NaCl + CH_3COOH$$

0,10 0,001

0,1 − 0,001 − 0,001

Thành phần giới hạn :

CH_3COOH 0,10 + 0,001 = 0,101*M*

CH_3COONa 0,10 − 0,001 = 0,099*M*

Cân bằng : $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

0,099

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad K_a$$

C 0,101 0,099

[] 0,101 − x x 0,099 + x

$$\frac{x(0{,}099+x)}{0{,}101-x} = 10^{-4{,}76}$$

với $x \ll 0{,}099$ ta có : $x = 1{,}02.10^{-4{,}76} \ll 0{,}099$

Vậy : $[H_3O^+] = 1{,}02.10^{-4{,}76}$ và pH = 4,75

3. Thêm 0,0010 *mol* NaOH vào 1 *lít* dung dịch A thì pH sẽ bằng bao nhiêu ?

Phản ứng xảy ra :

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

0,10 0,001

0,10 − 0,001 − 0,001

Thành phần giới hạn : CH_3COOH 0,099*M*

CH_3COONa 0,101*M*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TPQUY NHƠN

Cân bằng $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

$0{,}101$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a$$

C	0,099		0,101	
[ ]	0,099 − x	x	0,101 + x	

$$\frac{x(0{,}101+x)}{0{,}099-x} = 10^{-4,76}$$

Với $x \ll 0{,}099$ ta có : $x = 0{,}98.10^{-4,76} \ll 0{,}099$

Vậy : $[H_3O^+] = 9{,}8.10^{-5,76}$ pH = 4,77.

Hỗn hợp CH_3COOH 0,10M và CH_3COONa 0,10M là một hỗn hợp đệm, vì pH hầu như không thay đổi khi thêm HCl và NaOH.

Thí dụ 9.21.

1. Tính nồng độ ion S^{2-} và pH của dung dịch H_2S 0,010M

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 10^{-7} \qquad (1)$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 10^{-12,92} \qquad (2)$$
$$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

vì $K_{a1} \gg K_{a2} > K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 10^{-7}$$

C	0,010			
[ ]	0,010 − x	x	x	

$$\frac{x^2}{0{,}010-x} = 10^{-7}$$

Với $x \ll 0{,}010$ ta có $x = \sqrt{10^{-7}.10^{-2}} = 10^{-4,5} \ll 0{,}010$

Vậy $[H_3O^+] = 10^{-4,5}$ và pH = 4,5.

Thay các giá trị của $[H_3O^+] = [HS^-] = 10^{-4,5}$ vào cân bằng (2) :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-12,92}$$

[ ] $10^{-4,5}-y$ $\qquad\qquad$ $10^{-4,5}+y$ $\qquad$ y

$$\frac{y(10^{-4,5}+y)}{10^{-4,5}-y} = 10^{-12,92}$$

với $y \ll 10^{-4,5}$ ta suy ra : $y = [S^{2-}] = 10^{-12,92} = 1,2.10^{-13}$

2. Thêm 0,001 *mol* HCl vào 1 *lit* dung dịch H_2S 0,010*M* thì nồng độ ion S^{2-} bằng bao nhiêu ?

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$0,001$$

Tổ hợp (1) và (2) ta có :

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad 10^{-7,02}$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad 10^{-12,9}$$

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-} \qquad K = 10^{-19,92} \qquad (4)$$

Khi có mặt HCl cân bằng phân li của H_2S càng chuyển dịch sang trái. Do đó nồng độ H_3O^+ do H_2S phân li ra càng bé và ta có thể coi $[H_3O^+] = C_{HCl} = 0,0010$

Áp dụng đltdkl cho (4) ta có :

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-19,92}$$

$$[S^{2-}] = 10^{-19,92}.\frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2} = 10^{-19,92}.\frac{0,010}{(10^{-3})^2}$$

$$[S^{2-}] = 10^{-15,92} = 1,2.10^{-16}$$

Thí dụ 9. 22.

Đánh giá pH và nồng độ của các ion CO_3^{2-}, HCO_3^- trong dung dịch Na_2CO_3 0,010*M*. Trong dung dịch có các quá trình :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,67} \qquad (1)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-7,65} \qquad (2)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

$K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu.

	CO_3^{2-}	+ H_2O ⇌	HCO_3^-	+ OH^-	$K_{b1} = 10^{-3,67}$
C	0,010				
[ ]	$0,010 - x$		x	x	

$$\frac{x^2}{0,010-x} = 10^{-3,67} \rightarrow x = 1,36.10^{-3}$$

$[OH^-] = 1,36.10^{-3}$, pOH = 2,87, pH = 11,13

$[HCO_3^-] = x = 1,36.10^{-3}$; $[CO_3^{2-}] = 8,64.10^{-3}$

Thí dụ 9.23.

Đánh giá pH của dung dịch $AlCl_3$ 0,010M nếu coi trong dung dịch chỉ tồn tại một phức hiđroxo $AlOH^{2+}$.

Ta có :

	Al^{3+}	+ $2H_2O$ ⇌	$AlOH^{2+}$	+ H_3O^+	$K = 10^{-5,00}$
C	0,010				
[ ]	$0,010 - x$		x	x	

$$\frac{x^2}{0,010-x} = 10^{-5,00}$$

Với $x \ll 0,01$:

$$[H_3O^+] = x = \sqrt{10^{-5}.10^{-2}} = 10^{-3,5} \quad pH = 3,5$$

dung dịch có phản ứng axit yếu.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

§9-6. PHẢN ỨNG TẠO PHỨC

I - SỰ TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC PHỨC CHẤT

Các *phức chất* được tạo thành do sự kết hợp của các phân tử đơn giản hơn (phân tử, ion), có khả năng tồn tại độc lập trong dung dịch. Các phức chất có thể là các ion dương, âm hoặc các phân tử không mang điện. Thí dụ một số phản ứng tạo phức :

- phản ứng giữa một cation và một phân tử :

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$$

- phản ứng giữa một anion và một phân tử :

$$I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$$

- phản ứng giữa một cation và một anion

$$Cd^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CdCl_2$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

$$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightarrow HgCl_4^{2-}$$

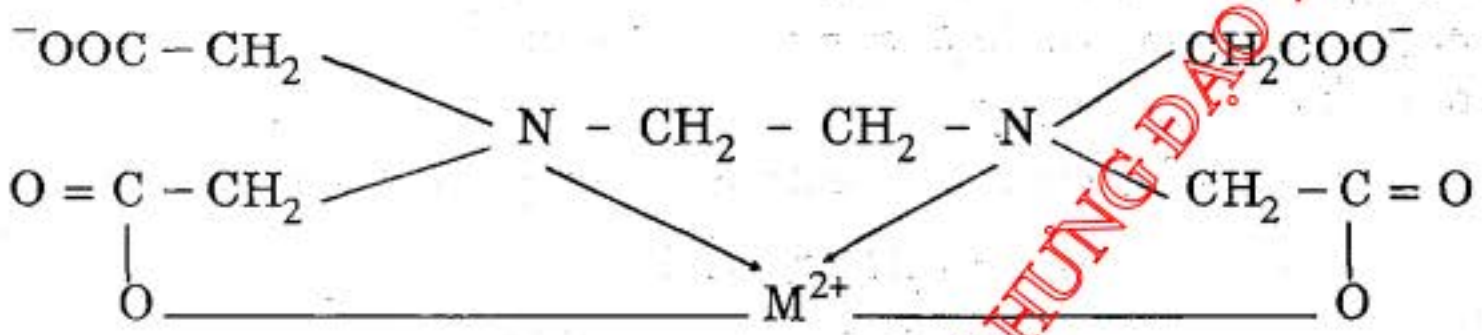
Trong trường hợp phức chất là ion thì bên cạnh ion phức còn có *ion đối*, vì vậy để phân biệt, người ta viết ion phức trong dấu ngoặc (*cầu nội*) để phân biệt với ion đối (*cầu ngoại*). Thí dụ $K[I_3]$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ v.v...

Trong dung dịch các phức chất phân li hoàn toàn thành ion phức và ion cầu ngoại. Tùy theo độ bền khác nhau mà ion phức phân li nhiều hay ít thành ion trung tâm và các phối tử.

Độ bền của các phức chất phụ thuộc vào bản chất của ion *trung tâm* và *phối tử*. Chẳng hạn, các phức chất của ion kim loại với ion xianua CN^- đều khá bền ; các phức chất của ion kim loại với các halogenua có độ bền tăng dần từ Cl^- đến I^-. Các phức chất của các ion kim loại hóa trị cao thường bền hơn các phức chất tương ứng của ion có số oxi hóa thấp hơn. Thí dụ,

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

phức của Fe (III) với EDTA bền hơn nhiều so với phức của Fe (II) với EDTA ; phức của Co (III) với NH_3 bền hơn phức Co (II) với NH_3 v.v... Độ bền của các *"phức càng"* tạo bởi ion kim loại với các phối tử đa phối trí thường rất bền vì có sự tạo thành một hoặc nhiều vòng kín (năm cạnh hoặc sáu cạnh). Chẳng hạn, phức của EDTA với ion kim loại đều rất bền. Thí dụ phản ứng giữa ion kim loại hóa trị 2 với complexon III (muối dinatri của EDTA) tạo ra phức chất có 3 vòng 5 cạnh, khá bền :



Độ bền của các phức chất cũng thay đổi theo bản chất của dung môi. Chẳng hạn, phức $Co(SCN)_4^{2-}$ ở trong nước rất ít bền, nhưng lại bền trong hỗn hợp nước + axeton, hoặc trong ancol iso amilic.

Do độ bền của phức chất khá lớn nên nhiều tính chất của các dung dịch chứa ion kim loại bị thay đổi khi có mặt của các chất tạo phức. Chẳng hạn, dung dịch Fe^{3+} có phản ứng axit do sự tạo phức hiđroxo của ion Fe^{3+}

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H_3O^+$$

nhưng độ axit giảm hẳn xuống khi thêm NaF vào dung dịch vì ion Fe^{3+} đã chuyển vào phức bền với ion F^-

$$Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3$$

Dung dịch Fe^{2+} dễ bị oxi hóa trong không khí thành Fe^{3+}, nhưng dung dịch phức chất $Fe(CN)_6^{4-}$ lại không bị oxi hóa bởi không khí. Cũng vậy khi có mặt của NH_3 dư thì ion Ag^+ (tồn tại dưới dạng ion phức $Ag(NH_3)_2^+$) không kết tủa được với ion Cl^-.

Nhiều phức chất có những tính chất đặc trưng như có màu, ít tan trong nước, tan được trong các dung môi hữu cơ. Vì vậy nhiều phản ứng tạo phức được sử dụng để xác định định tính và định lượng các chất.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Một số thí dụ : ion Cu^{2+} tạo được với NH_3 các phức chất màu xanh đậm $Cu(NH_3)_n^{2+}$ (n = 1 – 4), tạo được với ion $Fe(CN)_6^{4-}$ phức ít tan màu đỏ nâu $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Ion Co^{2+} tạo được với ion SCN^- phức $Co(SCN)_4^{2-}$ màu xanh (trong hỗn hợp nước + axeton). Ion Fe^{3+} tạo được với ion thioxianat SCN^- các phức màu đỏ máu $Fe(SCN)_n$ (n = 1 – 5) ; tạo được với ion $Fe(CN)_6^{4-}$ phức màu xanh đậm $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; ion Fe^{2+} tạo với ion $Fe(CN)_6^{3-}$ phức $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ màu xanh đậm v.v...

Nhiều ion kim loại tạo được với các thuốc thử hữu cơ các hợp chất nội phức (phức càng) khá bền, có màu đặc trưng. Thí dụ, ion Ni^{2+} tạo được phức chất màu đỏ cánh sen với đimetyl–glioxim $\left(CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3\right)$; ion Al^{3+} tạo với alizarin

phức ít tan màu đỏ v.v...

II – CÂN BẰNG TRONG CÁC DUNG DỊCH PHỨC CHẤT

Sự tạo phức giữa ion kim loại với phối tử thường diễn ra theo từng nấc với sự hình thành nhiều phức với số phối trí khác nhau.

Thí dụ, sự tạo phức giữa ion Ag^+ và NH_3 :

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$$

$$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

Để đặc trưng cho độ bền của phức chất người ta thường sử dụng các hằng số bền hoặc hằng số tạo thành từng nấc. Người ta cũng hay biểu diễn phản ứng tạo phức trực tiếp từ ion kim loại và phối tử. Lúc đó ta có các quá trình tạo phức tổng hợp và các hằng số cân bằng tương ứng được gọi là các *hằng số tạo thành tổng hợp* hoặc *hằng số bền tổng hợp*. Thí dụ, có thể biểu diễn sự tạo phức giữa Cu^{2+} và NH_3 bằng các sơ đồ sau :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

a) *Sơ đồ tạo phức từng nấc* *Hằng số bền từng nấc :*

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CuNH_3^{2+} \qquad k_1 = \frac{[CuNH_3^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]} = 10^{3,99}$$

$$CuNH_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} \qquad k_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[CuNH_3^{2+}][NH_3]} = 10^{3,34}$$

$$Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} \qquad k_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} = 10^{2,73}$$

$$Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad k_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]} = 10^{1,97}$$

b) *Sơ đồ tạo phức tổng hợp* *Hằng số bền tổng hợp*

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CuNH_3^{2+} \qquad \beta_1 = \frac{[CuNH_3^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]} = k_1 = 10^{3,99}$$

$$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} \qquad \beta_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^2} = k_1k_2 = 10^{7,33}$$

$$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} \qquad \beta_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^3} = k_1k_2k_3 = 10^{10,06}$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = k_1k_2k_3k_4 = 10^{12,03}$$

Các hằng số bền từng nấc và tổng hợp đặc trưng cho độ bền của các phức chất. Hằng số bền càng lớn thì phức tạo thành càng bền. Việc so sánh các hằng số bền từng nấc cho phép ta đánh giá mức độ tạo phức giữa các nấc. Thí dụ đối với phức Cu^{2+}-NH_3 thì sự tạo phức ở nấc 1 và nấc 2 ở mức độ ngang nhau, và mạnh hơn nấc 3 và nấc 4.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TOOOB TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Hằng số bền tổng hợp cho phép ta đánh giá nồng độ các dạng phức trực tiếp từ nồng độ chất tạo phức và nồng độ phối tử. Từ các biểu thức hằng số bền tổng hợp ta thấy ngay :

$$[CuNH_3^{2+}] = \beta_1[Cu^{2+}][NH_3]$$
$$[Cu(NH_3)_2^{2+}] = \beta_2[Cu^{2+}][NH_3]^2$$
$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = \beta_3[Cu^{2+}][NH_3]^3$$
$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \beta_4[Cu^{2+}][NH_3]^4$$

Để đặc trưng cho độ bền của phức người ta cũng dùng cả hằng số không bền từng nấc (K) và hằng số không bền tổng quát (K'). Các đại lượng này là nghịch đảo với các giá trị hằng số bền tương ứng. Đối với phức Cu^{2+}–NH_3 ta có :

c) *Hằng số không bền từng nấc*

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \qquad K_1 = k_4^{-1} = 10^{-1,97}$$
$$Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \qquad K_2 = k_3^{-1} = 10^{-2,73}$$
$$Cu(NH_3)_2^{2+} \rightleftharpoons CuNH_3^{2+} + NH_3 \qquad K_3 = k_2^{-1} = 10^{-3,34}$$
$$CuNH_3^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + NH_3 \qquad K_4 = k_1^{-1} = 10^{-3,39}$$

Dĩ nhiên, hằng số không bền càng lớn thì phức phân li càng nhiều và càng ít bền. Theo sơ đồ ở trên thì phức kém bền nhất là phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$ còn phức bền nhất là $CuNH_3^{2+}$.

d) *Hằng số không bền tổng quát*

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \qquad K_1' = \beta_4^{-1} = 10^{-12,03}$$
$$Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 3NH_3 \qquad K_2' = \beta_3^{-1} = 10^{-10,06}$$
$$Cu(NH_3)_2^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2NH_3 \qquad K_3' = \beta_2^{-1} = 10^{-7,33}$$
$$CuNH_3^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + NH_3 \qquad K_4' = \beta_1^{-1} = k_1^{-1} = 10^{-3,99}$$

Trong bảng 4 có cho các giá trị hằng số bền của một số phức chất.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Bảng 9–4. **Logarit hằng số tạo thành từng nấc (lg$k$) và logarit hằng số tạo thành tổng hợp (lgβ) của một số phức chất**

Phối tử	Ion trung tâm	Logarit hằng số tạo thành từng nấc						lgβ
		lgk_1	lgk_2	lgk_3	lgk_4	lgk_5	lgk_6	
Cl^-	Cd^{2+}	1,95	0,54	−0,15	−0,70			1,95 ; 2,49 ; 2,34 ; 1,64
	Hg^{2+}	5.27	7,51	1,14	1,00			5,27 ; 12,78 ; 13,92 ; 14,92
Br^-	Cd^{2+}	2,23	0,77	−0,17	0,10			2,23 ; 3,00 ; 2,83 ; 2,9
	Hg^{2+}	9,05	8,28	2,42	1,26			9,05 ; 17,32 ; 19,74 ; 21,00
I^-	Cd^{2+}	2.28	1,64	1,08	1,10			2,28 ; 3,92 ; 5,0 ; 6,10
	Hg^{2+}	12,87	10,95	3,73	2,23			12,87 ; 23,82 ; 27.60 ; 29,83
CN^-	Cd^{2+}	5,54	5,06	4,70	3,55			5,54 ; 10,60 ; 15,30 ; 18,85
	Hg^{2+}	18,00	16,70	3,83	2,98			18,00 ; 34,70 ; 38.53 ; 41,51
	Cu^+			4,59	1,70			lgβ_{2-4} : 24,0 ; 28,59 ; 30,29
	Cu^{2+}							lgβ_4 = 25
	Ag^+			0,70	−1,13			lgβ_{2-4} : 21,1 ; 21,8 ; 20,68
NH_3	Ag^+	3,32	3,92					3,32 ; 7,24
	Cd^{2+}	2,51	1,96	1,3	0,79			2,51 ; 4,47 ; 5,77 ; 6,56
	Co^{2+}	1,99	1,51	0,93	0,64	0,06	−0,74	1,99 ; 3,50 ; 4,43 ; 5,07 ; 5,13 ; 4,39
	Cu^{2+}	3,99	3,34	2,73	1,97			3,99 ; 7,33 ; 10,06 ; 12,03

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

	Cu^{+}	5,93	4,93					5,93 ; 10,86
	Hg^{2+}	8,8	8,70	1,00	0,78			8,8 ; 17,5 ; 18,5 ; 19,28
	Ni^{2+}	2,67	2,12	1,61	1,07	−0,09		2,67 ; 4,79 ; 6,40 ; 7,47 ; 8,10 ;
	Zn^{2+}	2,18	2,25	2,31	1,96			2,18 ; 4,43 ; 6,74 ; 8,70
SCN^{-}	Co^{2+}	1,32						trong axeton 50% : $lg\beta_4 = 5,38$
	Fe^{3+}	3,03	1,94	1,4	0,8	0,02		3,03 ; 4,97 ; 6,37 ; 7,17 ; 7,19
$C_2O_4^{2-}$	Cd^{2+}	3,52	1,77					3,52 ; 5,29
	Zn^{2+}	4,68	2,36					4,68 ; 7,04
CH_3COO^{-}	Ag^{+}	0,73	−0,09					0,73 ; 0,64
	Cd^{2+}	1,77	1,0					1,77 ; 2,77
EDTA	Ag^{+}							7,32
	Ba^{2+}							7,78
	Ca^{2+}							10,57
	Co^{2+}							16,21
	Co^{3+}							36
	Cd^{2+}							16,59
	Cu^{2+}							18,80
	Fe^{2+}							14,33
	Fe^{3+}							25,10
	Mg^{2+}							8,69
	Hg^{2+}							21,80

III – ĐÁNH GIÁ MỨC ĐỘ PHẢN ỨNG TẠO PHỨC

Để đánh giá định tính mức độ phản ứng tạo phức có thể dựa vào hằng số bền hoặc hằng số không bền. Hằng số bền của phức càng lớn thì mức độ tạo phức càng lớn. Tuy vậy, cần chú ý rằng quá trình tạo phức thường xảy ra theo từng nấc và sự chênh lệch giữa các hằng số cân bằng từng nấc thường là không lớn. Do đó, nếu chỉ so sánh các hằng số bền từng nấc thì khó có thể có một kết luận thỏa đáng về sự tồn tại của các dạng phức chất tồn tại chủ yếu trong dung dịch.

Tuy vậy, trong thực tế sự tạo phức thường được tiến hành trong những điều kiện đặc biệt, thí dụ khi có lượng dư lớn phối tử hoặc khi có lượng dư ion kim loại, nên trong những trường hợp nhất định có thể giả định về một dạng phức nào đó là tồn tại chủ yếu trong dung dịch.

Chẳng hạn khi $C_{NH_3} \gg C_{Ag^+}$ thì có thể coi trong dung dịch ion $Ag(NH_3)_2^+$ chiếm ưu thế ; khi $C_{SCN^-} \ll C_{Fe^{3+}}$ thì có thể coi ion phức $FeSCN^{2+}$ có nồng độ cao nhất.

Thí dụ 9.24. Cd^{2+} tạo được phức chất với NH_3

$$Cd^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CdNH_3^{2+} \qquad k_1 = 10^{2,51} \qquad (1)$$

$$CdNH_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+} \qquad k_2 = 10^{1,96} \qquad (2)$$

$$Cd(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_3^{2+} \qquad k_3 = 10^{1,30} \qquad (3)$$

$$Cd(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad k_4 = 10^{0,79} \qquad (4)$$

1. Tính hằng số tạo thành tổng hợp của các phức chất.

Từ (1) ta có $\beta_1 = k_1 = 10^{2,51}$

Tổ hợp (1) và (2) ta có :

$$Cd^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+} \qquad \beta_2 = k_1 k_2 = 10^{(2,51+1,96)} = 10^{4,47} \qquad (5)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3

Tổ hợp (1), (2) và (3) ta có :

$$Cd^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_3^{2+} \qquad \beta_3 = k_1k_2k_3 = 10^{5,77} \quad (6)$$

Tổ hợp (4) với (6)

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_4 = \beta_3k_4 = 10^{6,56} \quad (7)$$

2. Tính nồng độ các dạng phức trong dung dịch nếu biết :

$$[Cd^{2+}] = 1,0.10^{-5}M \text{ và } [NH_3] = 0,10M$$

Từ (1) ta có :

$$[CdNH_3^{2+}] = \beta_1[Cd^{2+}][NH_3] = 10^{2,51}.10^{-5}.10^{-1} = 10^{-3,49}M$$

$$= 3,2.10^{-4}M$$

Từ (5) :

$$[Cd(NH_3)_2^{2+}] = \beta_2[Cd^{2+}][NH_3]^2 = 10^{4,47}.1.10^{-5}.10^{-2} = 10^{-2,53}$$

$$= 2,9.10^{-3}M$$

Từ (6) :

$$[Cd(NH_3)_3^{2+}] = \beta_3[Cd^{2+}][NH_3]^3 = 10^{5,77}.10^{-5}.10^{-3} = 10^{-2,23}$$

$$= 5,9.10^{-3}M$$

Từ (7) :

$$[Cd(NH_3)_4^{2+}] = \beta_4[Cd^{2+}][NH_3]^4 = 10^{6,56}.10^{-5}.10^{-4} = 10^{-2,44}$$

$$= 3,6.10^{-3}M$$

Kết quả tính ở trên cho thấy nồng độ các dạng phức khác nhau là tương đương nhau, mặc dầu ở đây nồng độ phối tử lớn hơn nồng độ ion kim loại.

Cụ thể :

$$C_{Cd^{2+}} = [CdNH_3^{2+}] + [Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)_3^{2+}] +$$

$$+ [Cd(NH_3)_4^{2+}] + [Cd^{2+}] =$$

$$3,2.10^{-4} + 2,9.10^{-3} + 5,9.10^{-3} + 3,6.10^{-3} + 1.10^{-5} = 1,3.10^{-2}M$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2 & 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [CdNH_3^{2+}] + 2[Cd(NH_3)_2^{2+}] +$$

$$+ 3[Cd(NH_3)_3^{2+}] + 4[Cd(NH_3)_4^{2+}]$$

$$= 0,010 + 3,2.10^{-4} + 2.2,9.10^{-3} + 3.5,9.10^{-3} + 4.3,6.10^{-3}$$

$$= 4,8.10^{-2}M$$

ở đây $C_{NH_3}/C_{Cd^{2+}} \approx 4$ lần

Thí dụ 9.25.

Đánh giá nồng độ các dạng phức trong dung dịch gồm $C_{Ag^+} = 1,0.10^{-3}M$; $C_{NH_3} = 1,0M$

Quá trình tạo phức :

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+ \qquad k_1 = 10^{3,32} \qquad (1)$$

$$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2 \qquad k_2 = 10^{3,92} \qquad (2)$$

Ở đây $k_1 \approx k_2$, $C_{NH_3} \gg C_{Ag^+}$ nên có thể giả thiết là phức $Ag(NH_3)_2^+$ sẽ chiếm ưu thế. Tổ hợp (1) và (2) ta có :

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = k_1k_2 = 10^{7,24} \qquad (3)$$

$1,0.10^{-3}$ 1,0

– $1,0-2,0.10^{-3}$ $1,0.10^{-3}$

Khi cân bằng :

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons AgNH_3^+ + NH_3 \qquad k_2^{-1} = 10^{-3,92}$$

C $1,0.10^{-3}$ 0,998

[ ] $(1,0.10^{-3} - x)$ x $(0,998 + x)$

$$\frac{x(0,998+x)}{1.10^{-3}-x} = 10^{-3,92} \rightarrow x = 1,002.10^{-6,92}$$

$$= 1,2.10^{-7}$$

Như vậy $[AgNH_3^+] \ll [Ag(NH_3)_2^+]$.

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Để tính nồng độ Ag^+ ta dựa vào cân bằng (1)

$$AgNH_3^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3 \qquad k_1^{-1} = 10^{-3,32}$$

[ ] $1,2.10^{-7}-y$ y $(0,998 + y)$

$$\frac{y(0,998+y)}{1,2.10^{-7}-y} = 10^{-3,32} \rightarrow y = 1,2.10^{-10,32}$$

$$= 5,7.10^{-11}$$

Nồng độ Ag^+ còn lại rất bé, giả thiết về sự tạo phức hoàn toàn theo (3) là có cơ sở.

Vậy : $[Ag(NH_3)_2^+] = 1,0.10^{-3}$;

$[AgNH_3^+] = 1,2.10^{-7}$; $[Ag^+] = 5,7.10^{-11}$

Thí dụ 9.26.

Thêm 1 giọt (0,03*ml*) dung dịch NH_4SCN 0,010*M* vào 1*ml* dung dịch $FeCl_3$ 0,10*M*. Có màu đỏ của phức xuất hiện hay không ? biết rằng mắt ta chỉ thấy màu đỏ rõ khi nồng độ của phức thioxyanat Fe (III) vượt quá $7.10^{-6}M$.

$$NH_4SCN \rightarrow NH_4^+ + SCN^-$$

$$C_{SCN^-} = C_{NH_4SCN} = \frac{0,01.0,03}{1,03} = 2,9.10^{-4}M$$

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} = \frac{0,10.1}{1,03} = 0,097M$$

$C_{Fe^{3+}} \gg C_{SCN^-}$, do đó có thể coi sự tạo phức chỉ xảy ra ở nấc 1

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} \qquad \beta = 10^{3,03}$$

C $9,7.10^{-2}$ $2,9.10^{-4}$

[ ] $(9,7.10^{-2}-2,9.10^{-4}+y)$ y $2,9.10^{-4}-y$

ΔC $-(2,9.10^{-4}-y)$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 10^{3,03}$$

$$\frac{(2,9.10^{-4} - y)}{(0,0967 + y)y} = 10^{3,03}$$

Với $y \ll 2,9.10^{-4} \rightarrow y = \frac{2,9.10^{-4}}{0,0967.10^{3,03}} = 2,8.10^{-6} < 2,9.10^{-4}$

Vậy : $[FeSCN^{2+}] = 2,9.10^{-4} - y \approx 2,9.10^{-4} \gg 7.10^{-6}$.

Dung dịch có màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$.

Trong đa số trường hợp các phối tử đều là những bazơ yếu, vì vậy khi pH giảm (độ axit tăng) thì phối tử bị proton hóa và hiệu suất tạo phức giảm hoặc phức bị phân hủy.

Thí dụ 9.27.

Thêm 1 giọt (0,03*ml*) HNO_3 1,0*M* vào 1*ml* dung dịch $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ 0,020*M*. Trình bày các cân bằng xảy ra trong dung dịch.

$$C_{H_3O^+} = C_{HNO_3} = \frac{1.0,03}{1,03} = 2,9.10^{-2}\ M$$

$$C_{Ag(NH_3)_2^+} = C_{[Ag(NH_3)_2]NO_3} = \frac{0,020.1}{1,03} = 1,94.10^{-2}\ M$$

Các phản ứng xảy ra :

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons AgNH_3^+ + NH_3 \qquad k_2^{-1} = 10^{-3,92}$

$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad K_a^{-1} = 10^{9,24}$

$Ag(NH_3)_2^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons AgNH_3^+ + NH_4^+ + H_2O \qquad K = (k_2K_a)^{-1} = 10^{5,32}$ (1)

0,0194 0,029

– $9,6.10^{-3}$ 0,0194 0,0194

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 TP QUY NHƠN
3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$$AgNH_3^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_4^+ + H_2O \quad K = (k_1K_a)^{-1} = 10^{5,92} \quad (2)$$

$$0,0194 \quad 9,6.10^{-3} \quad - \quad 0,0194$$

$$9,8.10^{-3} \quad - \quad 9,6.10^{-3} \quad 0,029$$

Như đã thấy ở trên, vì K của các quá trình (1) và (2) khá lớn nên có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Thành phần giới hạn :

$AgNH_3^+$: $0,0098M$; Ag^+ : $9,6.10^{-3}M$; NH_4^+ : $0,029M$

Như vậy HNO_3 cho vào đã phân hủy phức điamin $Ag(NH_3)_2^+$ thành phức monoamin $AgNH_3^+$ và ion Ag^+.

Trong dung dịch có các cân bằng :

$$AgNH_3^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3 \qquad k_1^{-1} = 10^{-3,32} \qquad (3)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 10^{-9,24} \qquad (4)$$

trong đó cân bằng (3) là chủ yếu.

Các ion kim loại có thể tạo phức hiđroxo hoặc tạo hiđroxit khó tan nên nếu phức chất ít bền thì khi tăng pH (tăng độ kiềm) phức có thể bị phân hủy hoàn toàn hoặc một phần.

Thí dụ 9.28.

Xét khả năng phân hủy của phức $FeSCN^{2+}$ khi tăng pH. Mới đầu ta xét cân bằng trong dung dịch $FeSCN^{2+}$, thí dụ $0,10M$.

$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^- \qquad \beta^{-1} = 10^{-3,03}$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H_3O^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-2,17}$$

$$FeSCN^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + SCN^- + H_3O^+ \quad K = \beta^{-1} \quad {}^*\beta = 10^{-5,20} \quad (1)$$

C 0,10

[ ] $0,10 - x$ $\qquad x \qquad x \qquad x$

$$\frac{x^3}{0,1 - x} = 10^{-5,20} \rightarrow x = 10^{-2,1}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2 & 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Như vậy, ngay trong dung dịch $FeSCN^{2+}$ ta có $[H_3O^+] = 10^{-2,1} = 7,9.10^{-3}$ (pH = 2,1) và dung dịch có phản ứng axit.

Nếu ta tăng pH thì sẽ xảy ra quá trình trung hòa ion H_3O^+ giải phóng ra theo (1) và phức bị phân hủy.

$$FeSCN^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H_3O^+ + SCN^- \quad 10^{-5,20}$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \quad 10^{14}$$

$$FeSCN^{2+} + OH^- \rightleftharpoons FeOH^{2+} + SCN^- \quad K = 10^{8,8}$$

K rất lớn, phức bị phân hủy dễ dàng. Chẳng hạn, ở pH = 9,0

$$[H_3O^+] = 10^{-9} \qquad [OH^-] = 10^{-5}$$

	$FeSCN^{2+}$	+ OH^-	$\rightleftharpoons$	$FeOH^{2+}$	+ SCN^-	$10^{8,8}$
C	0,10					
[ ]	y	10^{-5}		$0,10-y$	$0,10-y$	

$$\frac{(0,10-y)^2}{y.10^{-5}} = 10^{8,8}$$

Với $y \ll 0,10$, ta suy ra $y = \frac{(10^{-1})^2}{10^{-5}.10^{8,8}} = 10^{-5,8} = 1,6.10^{-6}$

$y = [FeSCN^{2+}] = 1,6.10^{-6} < 7.10^{-6}$, vậy phức mất màu ngay cả ở pH = 9.

Trong trường hợp ion kim loại có khả năng tạo được hợp chất ít tan hoặc một phức khác bền hơn với một thuốc thử phụ khác thì phức cũng có thể bị phân hủy.

Thí dụ 9.29.

Giải thích hiện tượng xảy ra khi thêm KI vào dung dịch chứa phức $[Ag(NH_3)_2]NO_3$

$$[Ag(NH_3)_2]NO_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + NO_3^-$$

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \quad \beta_2^{-1} = 10^{-7,24} \qquad (1)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÝ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Khi thêm KI

$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI \downarrow \qquad K_s^{-1} = 10^{16} \qquad (2)$$

Tổ hợp (1) và (2) ta có :

$$Ag(NH_3)_2^+ + I^- \rightleftharpoons AgI \downarrow + 2NH_3 \qquad K = \beta_2^{-1}K_s^{-1} = 10^{8,76} \qquad (3)$$

Như vậy do sự tạo thành kết tủa AgI mà phức bị phân hủy hoàn toàn theo phương trình (3) với K rất lớn.

Thí dụ 9.30.

Thêm NaF vào dung dịch $FeSCN^{2+}$. Có hiện tượng gì xảy ra ?

$$NaF \rightarrow F^- + Na^+$$

$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^- \qquad \beta^{-1} = 10^{-3,03} \qquad (1)$$

Khi thêm NaF thì ion F^- có khả năng tạo phức với Fe^{3+} :

$$F^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons FeF^{2+} \qquad \beta' = 10^{5,28} \qquad (2)$$

Tổ hợp (1) và (2) ta có :

$$FeSCN^{2+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+} + SCN^- \qquad K = \beta^{-1}\beta' = 10^{2,25}$$

K tương đối lớn, phức $FeSCN^{2+}$ bị phân hủy khi có lượng dư NaF do tạo thành phức FeF^{2+} không màu, bền hơn và màu đỏ của dung dịch bị mất.

Chẳng hạn, nếu trong dung dịch $FeSCN^{2+}$ $1,0.10^{-3}$M có mặt NaF 0,010M

	$FeSCN^{2+}$	+ F^-	$\rightleftharpoons$	FeF^{2+}	+ SCN^-	$10^{2,25}$
C	10^{-3}	10^{-2}				
[ ]	x	$(10^{-2}-10^{-3}+x)$		$10^{-3}-x$		$10^{-3}-x$
ΔC	$-(10^{-3}-x)$					

$$\frac{(10^{-3}-x)^2}{x(9.10^{-3}+x)} = 10^{2,25}$$

với $x \ll 10^{-3}$ ta tính ra

$$x = [FeSCN^{2+}] = 6,25.10^{-7}$$

vì $[FeSCN^{2+}] < 7.10^{-6}$ nên phức $[FeSCN^{2+}]$ bị mất màu !

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

§9-7. PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

Trong các phản ứng oxi hóa - khử chất khử nhường electron và bị oxi hóa thành dạng oxi hóa liên hợp. Chất oxi hóa thu electron và bị khử thành dạng khử liên hợp.

Tương tự như trong các phản ứng axit - bazơ, phản ứng oxi hóa - khử liên quan đến hai cặp oxi hóa - khử :

$$Kh_1 \rightleftharpoons Ox_1 + ne$$
$$Ox_2 + ne \rightleftharpoons Kh_2$$

$$\underset{\substack{\text{chất}\\\text{khử}\\(1)}}{Kh_1} + \underset{\substack{\text{chất}\\\text{oxi hóa}\\(2)}}{Ox_2} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{dạng}\\\text{oxi hóa}\\\text{liên hợp}\\(1)}}{Ox_1} + \underset{\substack{\text{dạng}\\\text{khử}\\\text{liên hợp}\\(2)}}{Kh_2} \qquad (9.39)$$

Các cặp oxi hóa - khử liên quan : Ox_1/Kh_1 và Ox_2/Kh_2. Chiều hướng và mức độ xảy ra của phản ứng (9.39) phụ thuộc nhiều yếu tố, trong đó yếu tố quyết định là thế điện cực của các cặp oxi hóa - khử.

I - THẾ ĐIỆN CỰC

Thế điện cực đặc trưng cho sự trao đổi electron giữa dạng oxi hóa và dạng khử liên hợp. Để đánh giá thế điện cực người ta quy ước :

+ thế điện cực là sức điện động (hiệu thế điện động) của pin tạo thành khi ghép điện cực hiđro tiêu chuẩn với điện cực liên quan đến cặp oxi hóa - khử nghiên cứu.

Pin được sơ đồ hóa như sau :

$$\underbrace{Pt(H_2)\ p_{H_2} = 1at \,\big|\, H^+\ (H^+) = 1}_{\text{Điện cực hiđro tiêu chuẩn}} \Big\| \underbrace{Ox,\ Kh}_{\text{Điện cực nghiên cứu}} \qquad (9.40)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 300B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong sơ đồ (9.40), điện cực hiđro được viết bên trái và điện cực nghiên cứu được viết bên phải. Điện cực nghiên cứu có thể là một điện cực kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion của kim loại đó, hoặc một điện cực trơ tiếp xúc với dung dịch chứa cả hai dạng oxi hóa và khử của một cặp. Thí dụ :

$$Pt(H_2) \mid H^+ \ (H^+) = 1 \mid\mid Zn^{2+} \mid Zn \qquad (9.40a)$$

$$p_{H_2} = 1$$

hoặc $$Pt(H_2) \mid H^+ \ (H^+) = 1 \mid\mid Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt \qquad (9.40b)$$

$$p_{H_2} = 1$$

Nếu hoạt độ các dạng oxi hóa và dạng khử trong điện cực nghiên cứu đều bằng đơn vị thì sức điện động đo được sẽ là *thế điện cực tiêu chuẩn* (E^o) của cặp oxi hóa – khử nghiên cứu.

+ Theo quy ước ở điện cực bên trái (điện cực hiđro tiêu chuẩn) xẩy ra quá trình oxi hóa, còn ở điện cực phải xẩy ra quá trình khử. Chẳng hạn, đối với pin (9.40a) :

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$$

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$$

$$H_2 + Zn^{2+} \rightleftharpoons 2H^+ + Zn \qquad (9.41)$$

Đối với pin (9.40b)

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$$

$$2 \mid Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$H_2 + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2H^+ + 2Fe^{2+} \qquad (9.42)$$

+ Sức điện động của pin

$$E_{pin} = E_p - E_t = E_{Ox/Kh} - E^o_{2H^+/H_2} \qquad (9.43)$$

E_p là thế của điện cực phải = $E_{Ox/Kh}$; E_t là thế của điện cực trái (cực hiđro).

Với quy ước thế điện cực của điện cực hiđro tiêu chuẩn là $E^o_{2H^+/H_2} = 0$ ta có :

$$E_{pin} = E_{Ox/Kh} \qquad (9.43a)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

và trong điều kiện tiêu chuẩn, nghĩa là (Ox) = (Kh) = 1 thì

$$E^{o}_{pin} = E^{o}_{Ox/Kh} \qquad (9.43b)$$

Như vậy thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực nghiên cứu chính là sức điện động của pin (9.40) đo trong điều kiện tiêu chuẩn (nghĩa là hoạt độ các dạng oxi hóa, khử đều bằng đơn vị).

+ Nếu điện cực phải là cực dương, cực hiđro là cực âm thì E^{o}_{pin} có dấu dương và do đó thế điện cực tiêu chuẩn $E^{o}_{Ox/Kh}$ có dấu dương. Khi ấy chiều dòng điện ở mạch ngoài đi từ dương sang âm, nghĩa là từ cực phải sang cực trái và ngược chiều với chiều chuyển động của electron trong dây dẫn. Phản ứng trong pin xẩy ra trùng với chiều phản ứng quy ước :

$$nH_2 + 2Ox \rightleftharpoons 2nH^+ + 2Kh$$

Trong trường hợp ngược lại, nghĩa là nếu cực phải là cực âm, cực hiđro là cực dương thì phản ứng xẩy ra trong pin ngược chiều với phản ứng quy ước. Chẳng hạn, đối với pin (9.40a) khi $(Zn^{2+}) = 1$ thì $E^{o}_{pin} = 0,76V$ và vì cực hiđro là cực dương, cực Zn là cực âm nên $E^{o}_{pin} = -0,76V$.

Đối với pin (9.40b) khi $(Fe^{3+}) = (Fe^{2+}) = 1$ thì $E^{o}_{pin} = 0,77V$ và bởi vì điện cực hiđro là cực âm, điện cực Pt là cực dương nên

$$E^{o}_{pin} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77V.$$

Trong trường hợp của pin (9.40a) phản ứng thực tế xẩy ra khi pin hoạt động :

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

ngược chiều với phản ứng quy ước (9.41).

Còn trong trường hợp của pin (9.40b), phản ứng thực tế xẩy ra trong pin cũng chính là phản ứng quy ước (9.42).

Với quy ước như vậy người ta đã xác định được thế điện cực tiêu chuẩn của nhiều cặp oxi hóa – khử khác nhau.

Trong bảng 9.5 có ghi giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của một số cặp oxi hóa – khử. Vì các giá trị thế điện cực tiêu

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

chuẩn đều được chuẩn hóa so với điện cực hiđro tiêu chuẩn nên có thể so sánh chúng với nhau : Nếu thế điện cực càng lớn thì dạng oxi hóa càng mạnh, và dạng khử càng yếu và ngược lại. Dãy hoạt động hóa học của các kim loại được sắp xếp theo thứ tự tăng dần thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa – khử :

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$

Kim loại	K	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Au
$E^{o}_{M^{n+}/M}$	−2,92	−2,71	−2,37	−1,66	−0,76	−0,44	−0,23	−0,14	−0,13	0,00	0,34	0,80	1,20	1,50

Vì vậy đi từ trái sang phải của dãy tính khử của kim loại càng giảm, tính oxi – hóa của các ion tương ứng càng tăng. Do đó ta hiểu tại sao kim loại ở bên trái lại có thể khử được ion của kim loại đứng bên phải nó, cũng như kim loại đứng trước hiđro lại khử được ion H^+ giải phóng hiđro.

Thí dụ 9.31. Biết sức điện động của pin

$$H_2(Pt) \mid H^+ \ (H^+) = 1 \parallel Ni^{2+} \ (Ni^{2+}) = 1 \mid Ni$$

$p_{H_2} = 1at$

ở 25°C là 0,23*V* và cực hiđro là cực dương, cực niken là cực âm. Hãy xác định $E^{o}_{Ni^{2+}/Ni}$ và cho biết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

$$E^{o}_{pin} = E_p - E_t = E^{o}_{Ni^{2+}/Ni} - E^{o}_{2H^+/H_2} = E^{o}_{Ni^{2+}/Ni} = 0,23V$$

cực trái dương, cực phải âm nên $E^{o}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23V$

chiều phản ứng quy ước : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$

$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$

$$H_2 + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni + 2H^+$$

vì $E^{o} < 0$ nên phản ứng thực tế xảy ra ngược với chiều phản ứng quy ước. Vậy phản ứng xảy ra khi pin hoạt động :

$$Ni + 2H^+ \rightleftharpoons Ni^{2+} + H_2 \uparrow$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Bảng 9.5. **Thế điện cực tiêu chuẩn của một số cặp oxi hóa - khử (ở 25°C)**

Dạng oxi hóa (1)	Dạng khử (2)	Phương trình nửa phản ứng oxi hóa - khử (3)	E°, V (4)
Na^+	Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	−2,714
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	−1,66
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0,763
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0,440
Cr^{3+}	Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,410
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	−0,403
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0,136
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0,126
H^+	H_2	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00
S	H_2S	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+ 0,141
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,15
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+ 0,17
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+ 0,337
O_2	OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+ 0,401
H_2SO_3	S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+ 0,45

(1)	(2)	(3)	(4)
Cu^+	Cu	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+ 0,521
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,535
I_3^-	$3I^-$	$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0,536
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,60
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+ 0,682
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+ 0,799
NO_3^-	NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+ 0,96
Br_2	$2Br^-$	$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,065
O_2	H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,229
MnO_2	Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
Cl_2	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
PbO_2	Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,77
O_3	O_2	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+ 2,07
F_2	F^-	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,65

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Thí dụ 9.32.

Hãy cho biết sức điện động của pin tạo thành bởi các điện cực chì và đồng ở điều kiện tiêu chuẩn. Cho biết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Bởi vì $E^o_{Cu^{2+}/Cu}$ (= 0,34*V*) > $E^o_{Pb^{2+}/Pb}$ (−0,126*V*)

nên cực đồng là cực dương, cực chì là cực âm.

$$E^o_{pin} = E^o_+ - E^o_- = 0,34 - (-0,126) = 0,466V.$$

Ở cực dương xảy ra quá trình khử, ở cực âm xảy ra quá trình oxi hóa nên phản ứng xảy ra khi pin hoạt động :

$$Cu^{2+} + Pb \rightleftharpoons Cu + Pb^{2+}$$

II – SỰ PHỤ THUỘC THẾ ĐIỆN CỰC VỚI NỒNG ĐỘ CÁC CHẤT OXI HÓA – KHỬ

Thế điện cực phụ thuộc hoạt độ của các dạng oxi hóa, khử theo phương trình Nec (Nernst). Đối với nửa phản ứng

$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh$$

ta có :

$$E_{Ox/Kh} = E^o_{Ox/Kh} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Kh)} \qquad (9.44)$$

Ở đây, E^o = thế điện cực tiêu chuẩn của cặp Ox/Kh

Thay các giá trị bằng số của R (8,314 Jun.K^{-1}.mol^{-1}) ; F (96493,1 culong/đlg) T (thí dụ ở 25°C là 273 + 25) và chuyển logarit tự nhiên sang logarit thập phân ta có giá trị $\frac{RT}{nF} \ln \approx 0,059 \lg$

và $$E = E^o_{Ox/Kh} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(Ox)}{(Kh)} \qquad (9.44a)$$

Khi biểu diễn phương trình Nec cần tuân theo các quy ước về hoạt độ và hệ số hoạt độ như đã trình bày trong §9.3.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Ta xét một số thí dụ áp dụng của (9.44).

Thí dụ 9.33.

Thiết lập phương trình Nec cho các nửa phản ứng oxi hóa – khử sau :

1. $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \downarrow$

$$E = E^o_{Ag^+/Ag} + 0{,}059\lg(Ag^+) \qquad \text{vì } (Ag) = 1$$

2. $AgCl \downarrow + e \rightleftharpoons Ag \downarrow + Cl^-$

$$E = E^o_{AgCl/Ag} + 0{,}059 \lg\frac{1}{(Cl^-)} \qquad \text{vì } (AgCl) = (Ag) = 1$$

3. $Cl_2 \uparrow + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$

$$E = E^o_{Cl_2/2Cl^-} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{p_{Cl_2}}{(Cl^-)^2}$$

4. $O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$

$$E = E^o_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}059}{4}\lg p_{O_2}(H^+)^4 \qquad \text{vì } (H_2O) = 1$$

Trong các phép tính gần đúng người ta thường coi hệ số hoạt độ của các ion bằng đơn vị và có thể đánh giá gần đúng thế điện cực theo nồng độ.

Từ phương trình (9.44) ta có :

$$E = E^o_{Ox/Kh} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{f_{Ox}}{f_{Kh}} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Kh]}$$

nếu coi $f_{Ox} = f_{Kh} = 1$ thì

$$E = E^o_{Ox/Kh} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Kh]} \qquad (9.45)$$

Dĩ nhiên phương trình (9.45) chỉ đúng trong những điều kiện rất hạn chế (thí dụ trong các dung dịch vô cùng loãng).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

III – HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ

Xét phản ứng xảy ra giữa hai cặp oxi hóa – khử bất kì, thí dụ giữa Cu^{2+}/Cu và Zn^{2+}/Zn. Mới đầu do sự chênh lệch về thế điện cực nên phản ứng xảy ra giữa chất oxi hóa của cặp có thế lớn hơn (Cu^{2+}) với dạng khử của cặp có thế bé hơn (Zn) :

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Trong quá trình phản ứng, nồng độ các ion thay đổi, do đó thế của hai cặp thay đổi, đến một lúc nào đó thì chúng bằng nhau và hệ đạt tới cân bằng :

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu \qquad (9.46)$$

Lúc đó $\Delta G^{o} = -RT\ln K = -n\Delta E^{o}F$

và từ đây ta có :

$$\ln K = n\frac{F}{RT}\Delta E^{o}$$

hay

$$\lg K = \frac{n\Delta E^{o}}{0{,}059} \text{ (ở } 25^{o}C) \qquad (9.47)$$

Đối với phản ứng (9.46) ta có :

$$\lg K = \frac{2(E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{o}_{Zn^{2+}/Zn})}{0{,}059} = \frac{2(0{,}34 + 0{,}76)}{0{,}059} = 37$$

và $K = 10^{37}$

ở đây : $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34V$; $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76V$

Ta có thể coi phản ứng (7.46) là tổ hợp của hai nửa phản ứng :

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad K_1 \qquad (9.46a)$$

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad K_2^{-1} \qquad (9.46b)$$

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu \qquad K$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

ở đây $K = K_1.K_2^{-1} = 10^{\frac{2E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}}{0,059}}.10^{-\frac{2E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}}{0,059}}$

So sánh hai kết quả ở trên ta có thể thấy ngay, đối với nửa phản ứng (9.46a) : $K_1 = 10^{\frac{2E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}}{0,059}}$ và đối với nửa phản ứng (9.46b) : $(K_2)^{-1} = \left(10^{\frac{2E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn}}{0,059}}\right)^{-1}$

Đối với trường hợp tổng quát :

$$Ox_1 + ne \rightleftharpoons Kh_1 \qquad K = 10^{\frac{nE^{\circ}_{Ox_1/Kh_1}}{0,059}}$$

$$Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + me \quad (K)^{-1} = \left(10^{\frac{mE^{\circ}_{Ox_2/Kh_2}}{0,059}}\right)^{-1}$$

Thí dụ 9.34. Tính hằng số cân bằng của phản ứng

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Ta có

	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	K_1
5	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$	$(K_2)^{-1}$
	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	K

Ở đây, $K = K_1K_2^{-5} = 10^{\frac{5(E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}})}{0,059}}$

$$K = 10^{\frac{5(1,51-0,77)}{0,059}} = 10^{62,7}$$

Từ phương trình (9.47) và (9.47a) ta thấy nếu biết K có thể tính ra E° :

$$E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \lg K$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Thí dụ 9.35.

Cho $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$; $E^{o}_{Cu^{+}/Cu} = 0,52V$. Tính $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}$

Ta có : $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad K_1 = 10^{\frac{2.0,34}{0,059}}$ (1)

$Cu \rightleftharpoons Cu^{+} + e \quad (K_2)^{-1} = 10^{-\frac{0,52}{0,059}}$ (2)

$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+} \qquad K_3 = K_1K_2^{-1}$ (3)

Đối với quá trình (3) :

$$K_3 = K_1K_2^{-1} = 10^{\frac{2.0,34-0,52}{0,059}} = 10^{\frac{E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}}{0,059}}$$

Suy ra $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 2.0,34 - 0,52 = 0,16V$

IV – CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CHIỀU HƯỚNG VÀ MỨC ĐỘ XẢY RA CỦA CÁC PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ

1. Thế điện cực

Từ (9.47) ta thấy phản ứng oxi hóa – khử xảy ra theo chiều thuận càng mạnh (K lớn) khi ΔE^{o} càng lớn, nghĩa là độ chênh lệch giữa thế điện cực tiêu chuẩn của hai cặp oxi hóa – khử càng lớn.

Thí dụ 9.36.

Giải thích hiện tượng xảy ra khi lắc một miếng đồng với dung dịch Fe^{3+} và H^{+}.

Cho $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$;

$E^{o}_{2H^{+}/H_2} = 0,00V$; $E^{o}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

a) Các phản ứng có thể xảy ra và ΔE^o của các cặp tương ứng :

$Cu + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$ (1) $\Delta E^o = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0,43V$

$Fe^{2+} + Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe$ (2) $\Delta E^o = E^o_{Fe^{2+}/Fe} - E^o_{Cu^{2+}/Cu} = -0,78V$

$2H^+ + Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2$ (3) $\Delta E^o = E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{Cu^{2+}/Cu} = -0,34V$

So sánh ΔE^o đối với các phản ứng (1), (2), (3) thì chỉ có phản ứng (1) là có khả năng xảy ra vì ΔE^o lớn nhất và > 0.

b) Tính K của phản ứng :

$$Cu + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \quad \lg K = \frac{2.0,43}{0,059} = 14,6$$

$K = 10^{14,6}$ rất lớn, phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn.

c) Hiện tượng : Fe^{3+} bị khử hết, dung dịch chuyển từ màu vàng hoặc vàng nâu của Fe^{3+} sang xanh nhạt của Cu^{2+} (lẫn Fe^{2+}).

2. Ảnh hưởng của pH

a) Trong nhiều trường hợp, các ion H^+, OH^- tham gia trực tiếp vào các nửa phản ứng oxi hóa – khử, do đó thế và chiều phản ứng phụ thuộc pH.

Thí dụ 9.37.

Thiết lập sự phụ thuộc giữa thế điện cực vào pH của cặp MnO_4^-/Mn^{2+}. Cho $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{5} \lg[H^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

suy ra $$E = E^o - 0,094pH + 0,0118 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Như vậy, thế điện cực tăng lên khi pH giảm, nghĩa là khả năng oxi hóa của ion MnO_4^- tăng lên khi độ axit của dung dịch tăng. Chẳng hạn, ở pH = 0 thì $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V >$ $> E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36V$ và ion MnO_4^- oxi hóa được Cl^- thành Cl_2. Nhưng ở pH = 3 thì $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,23V < E^o_{Cl_2/2Cl^-}$ và MnO_4^- khó oxi hóa được Cl^- thành Cl_2.

b) Trong nhiều trường hợp khác, nồng độ các dạng oxi hóa, khử thay đổi theo pH do xảy ra các quá trình phụ như tạo phức hiđroxo của ion kim loại, do sự proton hóa các chất oxi hóa hoặc khử là bazơ yếu v.v... Vì vậy, thế cũng phụ thuộc pH và khả năng phản ứng của các chất oxi hóa, khử cũng bị ảnh hưởng.

Thí dụ, trong môi trường axit thế của cặp S/S^{2-} :

$$E = E^o_{S/S^{2-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$$

tăng lên do sự proton hóa của ion S^{2-}

$$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$$

$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$$

làm giảm nồng độ ion S^{2-}.

Khi pH tăng thì thế điện cực của nhiều cặp ion kim loại/kim loại giảm do sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại

$$M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{(n-1)+} + H^+$$

làm giảm nồng độ của ion M^{n+}.

3. Ảnh hưởng của chất tạo phức

Sự có mặt của các chất có khả năng tạo phức với một trong các dạng oxi hóa hoặc khử đã làm thay đổi nồng độ của chúng và do đó thế điện cực bị thay đổi kéo theo sự thay đổi chiều hướng và mức độ phản ứng oxi hóa – khử. Nếu cả hai dạng oxi hóa và khử đều có khả năng tạo phức với cùng một thuốc thử thì nồng độ của chúng sẽ thay đổi khác nhau tùy theo độ bền của phức tạo thành.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Thí dụ 9.38.

Đánh giá khả năng oxi hóa của ion Fe^{3+} đối với ion I^- khi có mặt của ion F^- dư.

Cho $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^o_{I_2/2I^-} = 0,54V$; $\lg\beta_{FeF_3} = 12,06$

Khi có F^- dư thì có thể coi Fe^{3+} tồn tại chủ yếu ở dạng FeF_3.

Trong dung dịch có các cân bằng :

$$2 \mid FeF_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3F^- \qquad \beta^{-1} = 10^{-12,06} \qquad (1)$$

$$2 \mid Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad K_1 \qquad (2)$$

$$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e \qquad K_2^{-1} \qquad (3)$$

$$2FeF_3 + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 6F^- + I_2 \qquad K \qquad (4)$$

$$K = \beta^{-2}K_1^2K_2^{-1} = 10^{-24,12}.10^{\frac{2(0,77-0,54)}{0,059}} = 10^{-16,3}$$

K rất bé, phản ứng xảy ra khó khăn.

Cũng có thể coi trong dung dịch Fe^{3+} có dư F^- xảy ra quá trình oxi hóa của FeF_3 :

$$FeF_3 + e \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3F^- \qquad (5)$$

Cần tính E^o của cặp FeF_3/Fe^{2+} và so sánh với E^o của cặp $I_2/2I^-$ để đánh giá khả năng xảy ra của phản ứng (4)

Từ (5) ta có :

$$E = E^o_{FeF_3/Fe^{2+}} + 0,059\lg\frac{[FeF_3]}{[Fe^{2+}][F^-]^3} \qquad (6)$$

Từ (2) ta có :

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (7)$$

Trong cùng một dung dịch thì E có thể được đánh giá theo (6) hoặc theo (7). So sánh (6) và (7) ta có :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$E^{o}_{FeF_3/Fe^{2+}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - 0{,}059\lg\frac{[FeF_3]}{[Fe^{2+}][F^-]^3} \quad (8)$$

Từ (1) ta có :

$$[Fe^{3+}] = \beta^{-1}\frac{[FeF_3]}{[F^-]^3} \quad (9)$$

Thay (9) vào (8) ta rút ra :

$$E^{o}_{FeF_3/Fe^{2+}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\lg\beta^{-1}$$

$$= 0{,}77 - 0{,}059.12{,}06 = 0{,}058V \quad (10)^*$$

vì $E^{o}_{FeF_3/Fe^{2+}} < E^{o}_{I_2/2I^-}$ vậy FeF_3 không thể oxi hóa được I^- hay khi có mặt của F^- dư thì Fe^{3+} không thể oxi hóa được I^- thành I_2.

4. Ảnh hưởng của sự tạo thành hợp chất ít tan

Trong một số trường hợp do tạo thành hợp chất ít tan với một thuốc thử phụ mà nồng độ của một trong các dạng oxi hóa, khử giảm rõ rệt làm cho thế điện cực thay đổi dẫn tới sự thay đổi chiều phản ứng oxi hóa – khử.

Thí dụ, nếu căn cứ vào thế điện cực tiêu chuẩn thì ion Cu^{2+} không thể oxi hóa được I^- bởi vì

$$E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^+} (= 0{,}16V) < E^{o}_{I_2/2I^-} (= 0{,}54V).$$

Tuy vậy khi có ion I^- dư thì ion Cu^+ tạo được kết tủa CuI

$$Cu^+ + I^- \rightarrow CuI \downarrow$$

do đó nồng độ ion Cu^+ giảm mạnh và thế của cặp Cu^{2+}/Cu^+ tăng lên, vượt quá thế của cặp $I_2/2I^-$ và phản ứng thực tế xảy ra như sau :

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI \downarrow + I_2$$

---

* Phương trình (10) có thể được thiết lập bằng cách tổ hợp các cân bằng (1), (2) (để có được (5)). Từ các hằng số cân bằng của các quá trình tương ứng ta đánh giá được E^o của cặp FeF_3/Fe^{2+}

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3
0100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

§9-8. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH HỢP CHẤT ÍT TAN

I - TÍCH SỐ TAN

Trong trường hợp đơn giản và phổ biến khi hòa tan một chất điện li ít tan trong nước thì do tương tác với các phân tử lưỡng cực của nước mà các ion nằm trên bề mặt của mạng lưới tinh thể của chất điện li sẽ chuyển vào dung dịch dưới dạng ion hiđrat hóa. Đến một lúc nào đó các ion này lại tương tác với nhau cũng như với các ion ngược dấu trên bề mặt tinh thể và cuối cùng sẽ xuất hiện cân bằng động giữa pha rắn (tinh thể chất điện li) và các ion của nó trong dung dịch :

$$M_mA_n \downarrow + (mx + ny)H_2O \rightleftharpoons mM(H_2O)_x^{n+} + nA(H_2O)_y^{m-} \qquad (9.48)$$

Để đơn giản có thể mô tả cân bằng (9.48) dưới dạng :

$$M_mA_n \downarrow \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-} \qquad (9.49)$$

pha rắn dung dịch bão hòa

Dung dịch chứa cấc ion nằm cân bằng với pha rắn được gọi là *dung dịch bão hòa*.

Biểu thức định luật tdkl áp dụng cho cân bằng (9-49) có dạng :

$$(M^{n+})^m(A^{m-})^n = K_s \qquad (9.50)$$

K_s là *tích số tan* của kết tủa M_mA_n. Trong bảng 9.6 có cho giá trị tích số tan của một số hợp chất ít tan trong nước. Giá trị của K_s phụ thuộc bản chất của chất điện li, của dung môi và nhiệt độ. Thay hoạt độ bằng nồng độ ta có :

$$[M^{n+}]^m[A^{m-}]^n \, f_M^{m}{}^{n+} \, f_A^{n}{}^{n-} = K_s \qquad (9.51)$$

Trong điều kiện có thể coi $f_M{}^{n+} = f_A{}^{m-} = 1$ thì ta có biểu thức gần đúng :

$$[M^{n+}]^m[A^{m-}]^n = K_s \qquad (9.52)$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Bảng 9–6. **Tích số tan và chỉ số tích số tan của một số hợp chất ít tan trong nước ở 25°C**

Nguyên tố	Công thức hợp chất	Phương trình phản ứng	K_s	pK_s
Ag	Ag_2O	$Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-$	$4,0.10^{-16}$	15,40
	AgCl	$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$1,0.10^{-10}$	10,00
	AgBr	$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	$5,0.10^{-13}$	12,30
	AgI	$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$1,0.10^{-16}$	16,00
	AgSCN	$AgSCN \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^-$	$1,0.10^{-12}$	12,00
	Ag_2CrO_4	$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$	$1,6.10^{-12}$	11,80
Al	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$	$1,0.10^{-32}$	32,0
Ba	$BaSO_4$	$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$1,0.10^{-10}$	10,0
	$BaCO_3$	$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	$5,0.10^{-9}$	8,3
	$BaCrO_4$	$BaCrO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$	$1,3.10^{-10}$	9,9
Ca	$CaSO_4$	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	$6,3.10^{-5}$	4,2
	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$	$4,0.10^{-4}$	3,40
	CaC_2O_4	$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$2,5.10^{-9}$	8,60
	$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	$1,0.10^{-26}$	26,0
	$CaCO_3$	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$5,0.10^{-9}$	8,3
Cd	$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$	$2,2.10^{-14}$	13,66
	CdS	$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	$7,9.10^{-27}$	26,1
	$CdCO_3$	$CdCO_3 \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	$5,0.10^{-12}$	11,30
	CdC_2O_4	$CdC_2O_4 \rightleftharpoons Cd^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$1,6.10^{-8}$	7,80
Co	$Co(OH)_2$	$Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co^{2+} + 2OH^-$	$1,6.10^{-15}$	14,80
	$CoCO_3$	$CoCO_3 \rightleftharpoons Co^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,0.10^{-12}$	12,00
	CoC_2O_4	$CoC_2O_4 \rightleftharpoons Co^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$2,0.10^{-8}$	7,70
	CoS (dạng α)	$CoS \rightleftharpoons Co^{2+} + S^{2-}$	$4,0.10^{-21}$	20,40
Cr	$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3 \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3OH^-$	$6,3.10^{-31}$	30,20
Cu	CuI	$CuI \rightleftharpoons Cu^+ + I^-$	$1,0.10^{-12}$	12,00
	CuSCN	$CuSCN \rightleftharpoons Cu^+ + SCN^-$	$5,0.10^{-15}$	14,30
	$Cu(OH)_2$	$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-$	$5,0.10^{-20}$	19,30
	Cu_2S	$Cu_2S \rightleftharpoons 2Cu^+ + S^{2-}$	$2,5.10^{-48}$	47,60
	CuS	$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	$6,3.10^{-36}$	35,20

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Nguyên tố	Công thức hợp chất	Phương trình phản ứng	K_s	pK_s
Fe	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$	$1,0.10^{-15}$	15,00
	$FeCO_3$	$FeCO_3 \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	$3,16.10^{-11}$	10,50
	FeC_2O_4	$FeC_2O_4 \rightleftharpoons Fe^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$2,0.10^{-7}$	6,70
	FeS	$FeS \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-}$	$5,0.10^{-18}$	17,30
	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	$3,16.10^{-38}$	37,50
Hg	HgS	$HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$	$1,5.10^{-52}$	51,82 (đen)
	HgO	$HgO + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$	$4,0.10^{-26}$	25,40
Mg	$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$	$1,1.10^{-11}$	10,95
	$MgCO_3$	$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,0.10^{-5}$	5,0
	MgC_2O_4	$MgC_2O_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$1,5.10^{-5}$	4,82
Mn	$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_2 \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^-$	$1,58.10^{-13}$	12,80
	MnS	$MnS \rightleftharpoons Mn^{2+} + S^{2-}$	$2,5.10^{-10}$	9,6 (hồng)
Ni	$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2OH^-$	$2,0.10^{-15}$	14,70 (mới)
	NiS	$NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$	$3,16.10^{-19}$	18,50 (α)
Pb	$PbCl_2$	$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$	$1,5.10^{-5}$	4,82
	$PbBr_2$	$PbBr_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-$	$2,5.10^{-5}$	4,60
	PbI_2	$PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$	$1,26.10^{-8}$	7,90
	$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$	$1,0.10^{-20}$	20,0
	$PbSO_4$	$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	$1,5.10^{-8}$	7,82
	PbS	$PbS \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$	$2,5.10^{-27}$	26,60
	$Pb_3(PO_4)_2$	$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$	$7,9.10^{-43}$	42,10
	$PbCrO_4$	$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	$2,0.10^{-14}$	13,7
Sn	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_2 \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^-$	$6,3.10^{-27}$	26,20
	SnS	$SnS \rightleftharpoons Sn^{2+} + S^{2-}$	$1,0.10^{-25}$	25,00
	$Sn(OH)_4$	$Sn(OH)_4 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 4OH^-$	$1,0.10^{-56}$	56,00
	SnS_2	$SnS_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2S^{2-}$	$2,5.10^{-27}$	26,60
Zn	$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$	$7,94.10^{-18}$	17,10
	$ZnCO_3$	$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,0.10^{-10}$	10,00
	ZnS	$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	$1,5.10^{-24}$	23,82 (α)
	ZnC_2O_4	$ZnC_2O_4 \rightleftharpoons Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$1,6.10^{-9}$	8,80

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Thí dụ 9.39.

Thiết lập biểu thức tích số tan (theo nồng độ) đối với các trường hợp :

a) $AgCl \downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$[Ag^+][Cl^-] = K_s = 10^{-10,00}$

b) $Ca_3(PO_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$

$K_s = [Ca^{2+}]^3[PO_4^3]^2 = 10^{-26,00}$

c) $MgNH_4PO_4 \downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$

$K_s = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] = 10^{-12,60}$

Trong dung dịch bão hòa tích số ion bằng tích số tan, vì vậy chất điện li không có khả năng tan thêm được nữa. Trong dung dịch chưa bão hòa, tích số ion bé hơn tích số tan nên kết tủa ion có khả năng tan thêm để đạt tới trạng thái bão hòa.

Trong dung dịch quá bão hòa tích số ion lớn hơn tích số tan. Để đạt tới trạng thái cân bằng một phần chất trong dung dịch sẽ kết tủa vào pha rắn.

II – ĐỘ TAN

Về nguyên tắc có thể dựa vào tích số tan để đánh giá khả năng tan của các chất : tích số tan càng lớn thì chất càng tan nhiều. Tuy vậy, dựa vào tích số tan chỉ có thể so sánh khả năng tan của các chất cùng loại công thức phân tử (nhị tố, tam tố v.v...)

Để đánh giá thống nhất nên dùng độ tan, biểu thị lượng chất có thể tan trong một khối lượng xác định hoặc một thể tích xác định dung môi hay dung dịch.

Thông thường người ta hay biểu diễn độ tan theo số gam chất trong 100 *gam* dung môi, hoặc số *mol* chất trong 1 *lít* dung dịch.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Có thể đánh giá độ tan từ tích số tan.

Trong trường hợp đơn giản khi trong dung dịch chỉ có cân bằng tan (9.49) thì độ tan S (mol/l) của kết tủa M_mA_n được tính như sau :

$$M_mA_n \downarrow \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-} \qquad K_s$$

$$[\ ] \qquad\qquad mS \qquad nS$$

$$[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = K_s$$

$$(mS)^m (nS)^n = K_s$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}} \qquad (9.53)$$

Thí dụ 9.40. Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch bão hòa

$$BaSO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_s = 10^{-10}$$

$$S = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}.$$

$$S = 10^{-5}\ mol/l.$$

III – CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ TAN

1. Lượng thuốc thử

a) Thuốc thử dư không phản ứng với kết tủa

Từ cân bằng (9.49) ta thấy khi có mặt của lượng dư thuốc thử A^{m-}, phản ứng sẽ dịch chuyển theo chiều từ phải sang trái làm giảm nồng độ của ion kim loại M^{n+} và do đó độ tan của kết tủa M_mA_n giảm.

Thí dụ 9.41.

Tính độ tan của AgI a) trong dung dịch bão hòa và b) trong dung dịch KI 0,0010M.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

a) trong dung dịch bão hòa AgI :

$$AgI\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_s = 1{,}0.10^{-16}$$

[ ] S S

$$S^2 = 1{,}0.10^{-16} \rightarrow S = 1{,}0.10^{-8}M$$

b) trong dung dịch KI :

$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

0,0010 0,0010

$$AgI\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad K_s = 1{,}0.10^{-16}$$

C 0,0010

[ ] S 0,0010+S

$$S(0{,}0010 + S) = K_s = 1{,}0.10^{-16}$$

Giả sử $S \ll 0{,}0010$ ta có : $S = \dfrac{1{,}0.10^{-16}}{1{,}0.10^{-3}} = 1{,}0.10^{-13}$

Như vậy, độ tan của AgI trong dung dịch KI là vô cùng bé : $1{,}0.10^{-13}$ *mol/l*

b) Thuốc thử dư phản ứng với kết tủa

Trong nhiều trường hợp do phản ứng axit – bazơ hoặc do phản ứng tạo phức mà kết tủa tạo thành sẽ tan trong thuốc thử dư.

Chẳng hạn, kết tủa của các hiđroxit kim loại lưỡng tính tan trong kiềm dư.

Thí dụ, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ tan trong NaOH dư.

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

$$Al(OH)_3 + OH^-_{dư} \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

Có thể coi :

$$Al(OH)_3 = HAlO_2 + H_2O$$

$$HAlO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + AlO_2^- \text{ (phản ứng axit – bazơ)}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

hoặc $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$ (tạo phức)

$Al(OH)_4^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$

Kết tủa của một số halogenua, xianua, thioxianat, oxalat... tan trong thuốc thử dư do tạo phức (xem ở dưới).

2. Ảnh hưởng của pH

Trong đa số trường hợp phản ứng tạo kết tủa phụ thuộc pH : pH tăng gây ra sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại, pH giảm làm tăng sự proton hóa của anion kết tủa thường là bazơ yếu. Cả 2 yếu tố trái ngược này đều làm tăng độ tan.

Thí dụ, độ tan của kết tủa $PbCrO_4$ ($pK_s = 13,7$) tăng mạnh khi tăng pH :

$PbCrO_4 \downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$

$Pb^{2+} + OH^- \rightleftharpoons PbOH^+$

$Pb^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2$

$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$

$Pb^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + 2H_2O$

Mặt khác độ tan của kết tủa cũng tăng lên khi giảm pH :

$PbCrO_4 \downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$

$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$

$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$

Đối với các trường hợp tương tự người ta quan sát thấy đường cong phụ thuộc độ tan với pH đi qua một giá trị cực tiểu, tại đó độ tan là bé nhất.

3. Ảnh hưởng của chất tạo phức

Trong nhiều trường hợp ion kim loại có khả năng tạo phức với các thuốc thử có mặt làm cho độ tan của kết tủa tăng lên,

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

thậm chí trong nhiều trường hợp làm ngăn cản quá trình kết tủa. Trong trường hợp này ta nói rằng ion kim loại đã bị "che" do sự tạo phức bền.

Thí dụ, khi có mặt của NH_3 ta không thể làm kết tủa được hết ion Ag^+ bằng NaBr do Ag^+ đã tạo phức với NH_3

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \lg\beta_2 = 7{,}24$$

Cũng vậy, ta không thể làm kết tủa được $Cu(OH)_2$ từ dung dịch $CuSO_4$ có chứa NH_3 dư, do Cu^{2+} đã chuyển thành phức rất bền với NH_3 :

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \lg\beta_4 = 12{,}03$$

IV – ĐIỀU KIỆN XUẤT HIỆN KẾT TỦA VÀ SỰ KẾT TỦA HOÀN TOÀN

1. Điều kiện xuất hiện kết tủa

Điều kiện cần để có kết tủa xuất hiện là tích số ion của kết tủa phải vượt quá tích số tan của nó. Trong trường hợp tổng quát để kết tủa M_mA_n xuất hiện phải thỏa mãn điều kiện

$$C_M^m . C_A^n > K_s(M_mA_n) \qquad (9.54)$$

Thí dụ 9.42.

Trộn 1*ml* dung dịch KI 0,015*M* với 2*ml* dung dịch $Pb(ClO_4)_2$ 0,060*M* và $HClO_4$ 1,0*M*. Có kết tủa PbI_2 xuất hiện hay không ? pK_s của PbI_2 là 7,86.

Các quá trình xảy ra :

$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

$$Pb(ClO_4)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2ClO_4^-$$

$$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
3 000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$C_{KI} = \frac{1{,}50.10^{-2}.1}{3} = 5{,}0.10^{-3};$$

$$C_{Pb(ClO_4)_2} = \frac{6{,}0.10^{-2}.2}{3} = 4{,}0.10^{-2}$$

$$C_{HClO_4} = \frac{1{,}0.2}{3} = 0{,}67M.$$

Dung dịch có chứa lượng dư axit nên sự tạo phức hiđroxo của chì

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$$

xảy ra không đáng kể.

Phản ứng kết tủa : $2I^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbI_2\downarrow$

$C_{I^-} = C_{KI} = 5{,}0.10^{-3}$; $C_{Pb^{2+}} = C_{Pb(ClO_4)_2} = 4{,}0.10^{-2}$

Điều kiện để có ↓ :

$C_{Pb^{2+}}.C_{I^-}^2 = 4{,}0.10^{-2}.(5{,}0.10^{-3})^2 = 1.10^{-6} > K_s = 10^{-7{,}86}$

Vậy có kết tủa PbI_2 xuất hiện.

2. Sự kết tủa hoàn toàn

Sự kết tủa được coi là hoàn toàn khi nồng độ ion bị kết tủa còn lại trong dung dịch bé đến mức không ảnh hưởng tới các phản ứng khác. Thông thường nồng độ $10^{-6}M$ được coi là giới hạn của sự kết tủa hoàn toàn. Cũng như trong trường hợp chung sự kết tủa hoàn toàn phụ thuộc lượng thuốc thử, pH, chất tạo phức.

Thí dụ 9.43.

Tính nồng độ Na_2SO_4 phải cho vào dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,010M để kết tủa được hoàn toàn Pb^{2+} dưới dạng $PbSO_4$ (nồng độ Pb^{2+} còn lại $10^{-6}M$).

Biết rằng pK_s của $PbSO_4$ bằng 7,82 và khi tính không kể sự tạo phức hiđroxo của chì.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Phản ứng kết tủa $PbSO_4$:

$$Na_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$$
$$0{,}010 \qquad 0{,}010$$

Nồng độ SO_4^{2-} dư phải có để bảo đảm kết tủa hoàn toàn Pb^{2+} :

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{10^{-7,82}}{10^{-6}} = 10^{-1,82} = 1{,}5.10^{-2}$$

Tổng nồng độ Na_2SO_4 phải lấy :

$$1{,}0.10^{-2} + 1{,}5.10^{-2} = 2{,}5.10^{-2}M.$$

Thí dụ 9.44. Tính pH để kết tủa hoàn toàn $Fe(OH)_3$

$$Fe(OH)_3 \downarrow \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^- \qquad K_s = 10^{-37,5}$$

Điều kiện kết tủa hoàn toàn $Fe(OH)_3$: $C_{OH^-} > \sqrt[3]{\frac{K_s}{10^{-6}}}$

$$C_{OH^-} \geqslant 10^{-10,5} \text{ hay } pOH \leqslant 10{,}5$$

và pH $\geqslant$ 3,5. Vậy Fe^{3+} đã bị kết tủa hoàn toàn dưới dạng hiđroxit ngay cả trong môi trường axit.

Thí dụ 9.45.

Có khả năng làm kết tủa hoàn toàn ZnC_2O_4 từ dung dịch $ZnCl_2$ bằng $Na_2C_2O_4$ được hay không ?

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$$
$$Na_2C_2O_4 \rightarrow 2Na^+ + C_2O_4^{2-}$$
$$Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons ZnC_2O_4 \downarrow \qquad pK_s = 8{,}8 \qquad (1)$$
$$Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons ZnC_2O_4 \qquad \lg\beta_1 = 4{,}68 \qquad (2)$$
$$Zn^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Zn(C_2O_4)_2^{2-} \qquad \lg\beta_2 = 7{,}04 \qquad (3)$$

Độ tan của ZnC_2O_4 :

$$S = [Zn^{2+}] + [ZnC_2O_4] + [Zn(C_2O_4)_2^{2-}]$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Từ (2) :

$[ZnC_2O_4] = \beta_1[Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \beta_1 K_s = 10^{4,68}.10^{-8,80} = 10^{-4,1}$

Vì $[ZnC_2O_4] \gg 10^{-6}$, vậy không thể làm kết tủa hoàn toàn ZnC_2O_4 (do sự tạo phức giữa Zn^{2+} với thuốc thử $C_2O_4^{2-}$).

V – SỰ KẾT TỦA TỪNG PHẦN

Nếu cho thuốc thử A vào dung dịch chứa hai kim loại M và N (để đơn giản chúng tôi không ghi điện tích các ion) cũng tạo được kết tủa MA và NA :

$$M + A \rightleftharpoons MA \downarrow$$
$$N + A \rightleftharpoons NA \downarrow$$

thì thứ tự xuất hiện các kết tủa phụ thuộc quan hệ giữa nồng độ của các thuốc thử và tích số tan của các kết tủa.

Giả thiết $C_M = C_1$, $C_N = C_2$; $K_{s(MA)} = K_{s_1}$; $K_{s(NA)} = K_{s_2}$ thì điều kiện để có kết tủa MA xuất hiện là :

$$C_{A_{(1)}} > \frac{K_{s_1}}{C_1} \qquad (9.55)$$

Điều kiện để có kết tủa NA xuất hiện

$$C_{A_{(2)}} \frac{K_{s_2}}{C_2} \qquad (9.56)$$

Nếu $C_{A_1} < C_{A_2}$ tức là $\frac{K_{s_1}}{C_1} < \frac{K_{s_2}}{C_2}$ thì kết tủa MA sẽ xuất hiện trước. Sau đó, khi nồng độ M giảm xuống đến một mức nào đó thì cả hai kết tủa cùng xuất hiện khi thêm thuốc thử A. Lúc kết tủa NA bắt đầu tách ra ta có :

$$[A] = \frac{K_{s_2}}{C_2} = \frac{K_{s_1}}{[M]} \text{ và}$$

nồng độ [M] còn lại : $[M] = C_2 \frac{K_{s_1}}{K_{s_2}}$ (9.57)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thí dụ 9.46.

Thêm từ từ từng giọt $AgNO_3$ vào dung dịch chứa KCl 0,10*M* và KI 0,0010*M*.

a) Kết tủa nào sẽ xuất hiện trước ?

b) Khi kết tủa thứ hai bắt đầu tách ra thì nồng độ của ion thứ nhất còn lại bằng bao nhiêu ?

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI \downarrow \qquad pK_{s_1} = 16{,}00$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow \qquad pK_{s_2} = 10{,}00$$

C_{Ag^+} để bắt đầu kết tủa AgCl :

$$C_{Ag^+_{(1)}} \geqslant \frac{K_{s_1}}{C_{Cl^-}} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9}$$

C_{Ag^+} để bắt đầu kết tủa AgI :

$$C_{Ag^+_{(2)}} \geqslant \frac{K_{s_2}}{C_{I^-}} = \frac{10^{-16}}{10^{-3}} = 10^{-13}$$

$C_{Ag^+_{(1)}} \gg C_{Ag^+_{(2)}}$ vậy AgI kết tủa trước.

Khi AgCl bắt đầu kết tủa thì :

$$[Ag^+] = \frac{K_{s_1}}{C_{Cl^-}} = \frac{K_{s_2}}{[I^-]} \text{ vậy } [I^-] = 10^{-1} \cdot \frac{10^{-16}}{10^{-10}} = 10^{-7} < 10^{-6}$$

Vậy AgCl bắt đầu kết tủa khi ion I^- đã được kết tủa hoàn toàn.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

VI – NGUYÊN TẮC HÒA TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN TRONG NƯỚC

Quá trình hòa tan ngược với quá trình kết tủa. Muốn cho quá trình hòa tan xảy ra cần phải làm giảm nồng độ các ion trong dung dịch bão hòa sao cho tích số ion bé hơn tích số tan. Thường dùng các biện pháp sau :

1. Hòa tan các kết tủa trong axit hoặc kiềm

Kết tủa tan được trong axit hoặc kiềm khi ion của kết tủa có khả năng kết hợp với ion H^+ hoặc ion OH^- để tạo thành sản phẩm ít phân li (H_2O, axit yếu, bazơ yếu).

a) Các hiđroxit kim loại tan trong axit do tạo thành H_2O ít phân li :

Thí dụ : $Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$

b) Các hiđroxit lưỡng tính tan được trong nước và kiềm.

Thí dụ : $Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$

$$Al(OH)_3 \downarrow + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

c) Các axit tan trong kiềm

$$H_2SiO_3 \downarrow + 2OH^- \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2O$$

$$H_2SnO_3 \downarrow + 2OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + 2H_2O.$$

d) Các muối của các axit yếu tan trong axit mạnh hơn để tạo thành axit yếu ít phân li.

– Nhiều muối cacbonat tan được trong các axit kể cả axit yếu như axit axetic vì axit cacbonic tạo thành là axit rất yếu lại không bền, dễ bị phân hủy thành khí CO_2.

Thí dụ

$$CaCO_3 \downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2 \uparrow$$

– Các oxalat có khả năng tan được trong các axit mạnh để tạo thành $HC_2O_4^-$ ($pK_2 = 4,27$) là một axit yếu (nấc 1 của

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$H_2C_2O_4$ là một axit trung bình ($pK_1 = 1,25$), nhưng khó tan trong CH_3COOH vì axit axetic yếu hơn $HC_2O_4^-$ một ít.

Thí dụ 9.47.

Đánh giá khả năng hòa tan của CaC_2O_4 trong HCl 1,0*M* và CH_3COOH 1,0*M*

a) $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$CaC_2O_4 \downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$ $\quad K_s = 10^{-8,6}$

$H^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons HC_2O_4^-$ $\quad K_2^{-1} = 10^{4,27}$

$CaC_2O_4 \downarrow + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HC_2O_4^-$ $\quad K = K_sK_2^{-1} = 10^{-4,33}$

C	1,0			
[ ]	1,0 − *S*	*S*		*S*

$$\frac{S^2}{1,0-S} = 10^{-4,33}$$

nếu $S \ll 1$ thì $S = 10^{-2,165} = 6,8.10^{-3}M$

b) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ $\quad K_a = 10^{-4,76}$

$CaC_2O_4 \downarrow + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HC_2O_4^-$ $\quad K' = 10^{-4,33}$

$CaC_2O_4 \downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + CH_3COO^- + HC_2O_4^-$ $\quad K = K_aK' = 10^{-9,09}$

C	1,0			
[ ]	1,0 − *S*	*S*	*S*	*S*

$$\frac{S^3}{1-S} = 10^{-9,09}$$

$S \ll 1 \rightarrow S = \sqrt[3]{10^{-9,09}} = 10^{-3,03} = 9,3.10^{-4}M$

Độ tan của CaC_2O_4 trong axit axetic tương đối bé. Điều này là do một mặt CaC_2O_4 ít tan, mặt khác axit axetic là axit rất yếu.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– Các cromat cũng tương tự như các oxalat tan được trong các axit mạnh nhưng khó tan trong axit axetic, vì anion $HCrO_4^-$ là axit không quá yếu so với axit axetic. Chú ý rằng trong môi trường axit ion CrO_4^{2-} sẽ chuyển thành ion $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2 \mid \quad CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad K_a^{-1} = (10^{-6,5})^{-1}$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K' = 10^{1,36}$$

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$K = K_a^{-2}K' = 10^{13}.10^{1,36} = 10^{14,36}$$

Thí dụ 9.48.

Đánh giá khả năng hòa tan của $BaCrO_4$ trong a) HCl và b) CH_3COOH.

a) $$2 \mid \quad BaCrO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \qquad K_s = 10^{-9,9}$$

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K' = 10^{14,36}$$

$$2BaCrO_4 \downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \qquad K = K_s^2K' = 10^{-5,44}$$

Phép tính tương tự như trong thí dụ 9.47 cho thấy độ tan của $BaCrO_4$ trong HCl $1M$ bằng ~ $2.10^{-3}M$.

b) $$2 \mid \quad BaCrO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \qquad K_s = 10^{-9,9}$$

$$2 \mid \quad CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,76}$$

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K' = 10^{14,36}$$

$$2BaCrO_4 \downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons 2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2CH_3COO^-$$

$$K = (K_sK_a)^2K' = 10^{-14,96}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

K bé nên có thể đoán là $BaCrO_4$ khó tan hơn trong CH_3COOH. Việc tính cho thấy độ tan của $BaCrO_4$ trong CH_3COOH 1M là $1{,}3.10^{-4}M$.

– Các sunfua về nguyên tắc tan được trong các axit do tạo thành H_2S là một axit rất yếu và dễ chuyển sang trạng thái khí thoát ra khỏi dung dịch. Tuy vậy, do tích số tan của các sunfua rất khác nhau nên độ tan của chúng trong các axit khác nhau cũng rất khác nhau.

Các sunfua kim loại hóa trị 2 hòa tan trong HCl theo sơ đồ :

$$MS + 2H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + H_2S \qquad K = K_s(K_1K_2)^{-1} = 10^{19,92}K_s$$

Ta tính dễ dàng logarit hằng số cân bằng của quá trình hòa tan một số sunfua trong HCl : FeS 2,62 ; MnS 10,32 ; ZnS – 3,9 ; CdS – 6,18 ; NiS 1,4 ; CoS – 0,48 ; CuS – 15,3 ; HgS – 32.

Từ trên ta thấy FeS, MnS ; CoS, NiS (ở dạng α) dễ tan trong HCl, tan được trong CH_3COOH. ZnS và CdS tan trong HCl nồng độ cao, khó tan trong CH_3COOH còn CuS, HgS không tan trong HCl.

Nếu thiết lập pH khác nhau ta có thể tách được các ion kim loại dưới dạng kết tủa sunfua.

– Một số muối ít tan của các kim loại lưỡng tính cũng có khả năng tan trong kiềm dư. Thí dụ các muối ít tan của chì như $PbCrO_4$, $PbSO_4$ tan được trong NaOH dư :

$$PbCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$$

$$Pb^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$PbCrO_4\downarrow + 4OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

2. Hòa tan kết tủa trong thuốc thử tạo phức

Trong trường hợp ion kim loại tạo được phức bền với thuốc thử đã cho thì có thể dùng thuốc thử đó để hòa tan kết tủa của kim loại tương ứng. Độ tan phụ thuộc tích số tan của kết tủa, hằng số bền của phức tạo thành, nồng độ thuốc thử, pH của dung dịch.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3
3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Chẳng hạn Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, v.v... tạo được phức chất với NH_3 vì vậy có thể dùng NH_3 để hòa tan các hiđroxit hoặc muối của chúng thí dụ $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, AgOH, AgCl v.v...

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

$$AgCl \downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{+} + Cl^-$$

Tuy vậy vì tích số tan của Ag_2S, AgI, CuS, ZnS, CdS quá bé nên chúng không tan được trong NH_3. Cũng vậy HgS không thể tan trong HCl vì tích số tan của HgS quá bé, mặc dầu ở đây ngoài quá trình tương tác giữa S^{2-} và H^+ để tạo ra H_2S ít phân li còn có sự tạo phức bền giữa Hg^{2+} và Cl^- :

$$HgS \downarrow + 2H^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + H_2S \quad \lg K = -16,96$$

3. Hòa tan trong thuốc thử oxi hóa - khử

Nếu ion của kết tủa có tính oxi hóa hoặc khử thì có thể dùng một thuốc thử có tính oxi hóa - khử thích hợp để hòa tan kết tủa đó. Ở đây độ tan phụ thuộc tích số tan của kết tủa và hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử. Vì trong đa số trường hợp thế oxi hóa - khử phụ thuộc pH nên phản ứng hòa tan kết tủa cũng phụ thuộc pH. Thí dụ, để hòa tan các kết tủa sunfua có thể dùng thuốc thử oxi hóa : HNO_3, (H_2O_2 + HCl), (HNO_3 + HCl) v.v... Đối với các kết tủa có tính oxi hóa như $MnO(OH)_2$ (MnO_2), $Co(OH)_3$ có thể dùng các thuốc thử có tính khử, thí dụ HCl, H_2O_2 (trong môi trường axit)

$$CuS + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + S + 2H_2O$$

$$2Co(OH)_3 \downarrow + H_2O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + O_2 \uparrow + 6H_2O$$

$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2 + 3H_2O$$

Trong nhiều trường hợp sự hòa tan kết tủa là kết quả của phản ứng oxi hóa - khử kết hợp với phản ứng tạo phức. Thí dụ, HgS không tan trong HNO_3 vì tích số tan của HgS quá bé nhưng lại tan dễ dàng trong hỗn hợp (HNO_3 + HCl) do còn có sự tạo phức bền giữa thủy ngân (II) và ion Cl^-.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 TP. QUY NHƠN
0905 TRẦN HƯNG ĐẠO

Thí dụ 9.49.

Đánh giá khả năng hòa tan của kết tủa HgS trong a) HNO_3 b) hỗn hợp (HNO_3 + HCl)

a) $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

$3 \mid HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$ $\quad K_s = 10^{-51,8}$ (1)

$3 \mid H^+ + S^{2-} \rightleftharpoons HS^-$ $\quad K_2^{-1} = 10^{12,9}$ (2)

$3 \mid HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$ $\quad K_1^{-1} = 10^{7,02}$ (3)

$3 \mid H_2S - 2e \rightleftharpoons S + 2H^+$ $\quad K'^{-1}_2 = 10^{-2E^\circ_2/0,059}$ (4)

$2 \mid NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$ $\quad K_1 = 10^{3E^\circ_1/0,059}$ (5)

$3HgS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$ $\quad K_I$ (I)

$$K_I = (K_s K_2^{-1} K_1^{-1} K'^{-1}_2)^3 K'^2_1 = 10^{-12,25}$$

K_I bé : HgS ít tan trong HNO_3, độ tan của HgS trong HNO_3 1M vào cỡ $10^{-3}M$.

b) Trong hỗn hợp (HNO_3 + HCl) ngoài cân bằng (I) còn có cân bằng tạo phức giữa Hg^{2+} và Cl^-

$3HgS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$

$K_I = 10^{-12,25}$

$3 \mid Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$ $\quad \beta_4 = 10^{14,92}$

$3HgS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ + 12Cl^- \rightleftharpoons 3HgCl_4^{2-} + 3S + 2NO + 4H_2O$

K_{II} (II)

$K_{II} = K_I \beta_4^3 \Rightarrow \lg K_{II} = \lg K_I + 3\lg\beta_4 = -12,25 + 3.14,92 = 32,5$

$\lg K_{II} = 32,5$; $K_{II} \approx 10^{32}$ khá lớn, vậy HgS tan mạnh trong HNO_3 khi có mặt HCl.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

BÀI TẬP*

9.1. Dự đoán định tính và giải thích khả năng phản ứng xảy ra trong các dung dịch nước của các chất sau đây :

a) $K_2SO_4 + CH_3COONa$;

b) K_2SO_3 1*M* + HCl 0,1*M* ;

c) Na_2HPO_4 0,1*M* + H_2SO_4 0,1*M* ;

d) $Ba(OH)_2$ 0,010*M* + CO_2 0,015*M* ;

e) $CuSO_4$ 1*M* + Na_2SO_4 1*M* + NaOH 2*M*.

9.2. Trộn 20,00*ml* dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,021*M* với 40,00*ml* dung dịch Na_2SO_4 0,015*M*. Tính nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các ion có trong dung dịch (coi phản ứng xảy ra hoàn toàn).

9.3. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng đối với các cân bằng sau đây (coi các dung dịch là vô cùng loãng)

1. $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$
2. $Ca_3(PO_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$
3. $Fe^{3+} + HF \rightleftharpoons FeF^{2+} + H^+$
4. $MnO_2 \downarrow + 2Cl^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$

9.4. Cho biết :

NH_4^+	$\rightleftharpoons NH_3 + H^+$	$pK_a = 9,24$
$AgCl \downarrow$	$\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$pK_s = 10$
$Ag(NH_3)_2^+$	$\rightleftharpoons AgNH_3^+ + NH_3$	$pK_1 = 3,92$
$AgNH_3^+$	$\rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$	$pK_2 = 3,32$

Hãy tính hằng số cân bằng của quá trình :

$AgCl \downarrow + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+$

---

* Khi làm bài tập có thể sử dụng các hằng số đã cho trong các bảng từ 9.1 đến 9.6.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

9.5. Xác định thành phần giới hạn của hỗn hợp gồm KI 0,15*M* ; $KMnO_4$ 0,20*M* và $HClO_4$ 1,0*M*. Biết rằng phản ứng xẩy ra như sau :

$$2MnO_4^- + 15I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O.$$

9.6. Phản ứng oxi hóa Fe^{2+} bằng $Cr_2O_7^{2-}$ xẩy ra như sau :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \quad lgK = 60$$

Hãy tính thành phần giới hạn của hỗn hợp gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,010*M*, $FeSO_4$ 0,054*M*, $Fe_2(SO_4)_3$ 0,030*M* và H_2SO_4 0,50*M*. (coi gần đúng H_2SO_4 phân li hoàn toàn).

9.7. Tính lực ion của dung dịch gồm HNO_3 0,0010*M* và $NaNO_3$ 0,0050*M*.

Tính hệ số hoạt độ của ion H^+.

9.8. Dung dịch axit HA 0,0010*M* có $pH = -lg(H^+) = 5$.

Giả thiết các hệ số hoạt độ của ion A^- và ion H^+ đều bằng 0,98, hệ số hoạt độ của HA bằng 1,0. Hãy tính hằng số cân bằng phân li $K = \dfrac{(H^+)(A^-)}{(HA)}$

9.9. Hãy tính nồng độ các ion trong dung dịch khi cân bằng sau đây được thiết lập :

$$HgI^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + I^- \qquad K = 10^{-12,87}$$

biết rằng nồng độ ban đầu của HgI^+ $C_{HgI^+} = 0,010M$ và nồng độ của I^- là $C_{I^-} = 0,010M$.

9.10. Tính nồng độ của ion Zn^{2+} trong dung dịch khi cân bằng sau đây được thiết lập, nếu nồng độ ban đầu của CH_3COOH là 0,10*M*.

$$Zn + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2\uparrow \quad K = 10^{16,24}$$

Khi tính coi $(H_2) = p_{H_2} = 1$

9.11. Giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của các chất sau :

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 TP.QUY NHƠN

K_2S ; C_6H_5COOH ; $C_6H_5NH_2$; NH_4HSO_4 ; $Fe(ClO_4)_3$; K_3PO_4 ; H_2SO_4 ; $AlCl_3$; $NaNO_3$.

9.12. a) Trình bày các phản ứng xẩy ra và xác định thành phần giới hạn các hệ sau đây :

1. H_2SO_4 0,10*M* + K_2HPO_4 0,20*M*

2. CH_3COONa 0,11*M* + HCl 0,20*M*

3. $NaAlO_2$ + NH_4NO_3 dư (khi đun nóng)

4. NaH_2PO_4 1*M* + NH_3 1*M*

b) Mô tả trạng thái cân bằng của hệ. Tính hằng số của cân bằng chủ yếu xẩy ra trong các hệ 1, 2, 4.

9.13. Tính nồng độ các phần tử có mặt trong dung dịch HCOOH $1{,}028.10^{-3}M$, biết rằng độ điện li α của axit là 0,348.

9.14. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của các dung dịch :

1) HCl 0,10*M*,

2) NaOH 0,010*M*,

3) NH_3 0,020*M*,

4) hỗn hợp NH_3 0,020*M* và HCl 0,030*M*.

9.15. Cho 2 giọt phenolphtalein lần lượt vào 10ml của một trong các dung dịch ở bài 9.14 thì các dung dịch sẽ có màu gì ? Tại sao ?

9.16. Tính pH của các dung dịch thu được trong các hỗn hợp sau :

1. 10*ml* axit axetic (HAx) 0,10*M* trộn với 10*ml* dung dịch HCl có pH = 3.

2. 10*ml* axit axetic có pH = 3,00 trộn với 5*ml* NaOH có pH = 13,00.

3. 10*ml* axit axetic 0,10*M* trộn với 10*ml* NH_4Cl 0,50*M*.

9.17. Dung dịch đơn axit HA 0,098% (d ≈ 1 *g/ml*) có pH = 2,53. Sau khi pha loãng gấp đôi thì pH = 2,71.

1. Tính hằng số phân li K_{HA}

2. Tính nồng độ *mol/l* của HA trong dung dịch gốc.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

9.18. Chứng minh rằng hỗn hợp NH_4Cl 0,10*M* và NH_3 0,10*M* là một hỗn hợp đệm.

9.19. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của các dung dịch a) Na_2S 0,010*M*, b) NaHS 0,010*M* ; và c) H_2S 0,010*M*.

9.20. Tính pH của dung dịch $Cu(ClO_4)_2$ 0,10*M* biết rằng trong dung dịch có cân bằng

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ \qquad K = 10^{-8,00}$$

9.21. 1. Cho các phức chất sau đây :

$[Ag(NH_3)_2]Cl$; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $K_2[HgI_4]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Trong mỗi phức chất hãy chỉ rõ : ion trung tâm, phối tử, cầu nội, cầu ngoại, số phối trí của ion kim loại.

2. Viết các quá trình xảy ra trong dung dịch nước của các phức chất đã cho.

9.22. Nhỏ rất chậm dung dịch NH_3 vào dung dịch $CuSO_4$ thì mới đầu có kết tủa màu xanh lam xuất hiện, sau đó kết tủa tan và dung dịch tạo thành có màu xanh da trời. Nếu thêm chậm HCl vào hỗn hợp tạo thành thì màu xanh da trời lại biến mất. Viết các phương trình phản ứng và giải thích hiện tượng.

9.23. Nhỏ dung dịch HCl vào dung dịch $AgNO_3$. Có kết tủa trắng xuất hiện. Thêm NH_3 vào hỗn hợp thu được thì kết tủa tan. Thêm HNO_3 vào dung dịch tạo thành thì lại có kết tủa trắng xuất hiện. Giải thích, viết phương trình phản ứng.

9.24. Trong dung dịch Cu^{2+} – NH_3 có các cân bằng sau :

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CuNH_3^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 3,99$$

$$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} \qquad \lg\beta_2 = 7,33$$

$$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} \qquad \lg\beta_3 = 10,06$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \lg\beta_4 = 12,03$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

1. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng :

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \qquad K_1$$

$$Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \qquad K_2$$

2. Tính nồng độ các dạng phức trong dung dịch nếu $[Cu^{2+}] = 1.10^{-4}M$; $[NH_3] = 1.10^{-3}M$.

3. Tính nồng độ của Cu^{2+} và NH_3 trước khi xảy ra phản ứng tạo phức (không kể các quá trình phụ).

9.25. Ion Fe^{3+} tạo được với ion SCN^- phức $FeSCN^{2+}$ màu đỏ máu. Dung dịch có màu rõ khi $[FeSCN^{2+}] = 7.10^{-6}M$. Tính nồng độ SCN^- phải có mặt trong dung dịch Fe^{3+} $0,01M$ để có màu đỏ xuất hiện đủ rõ.

Cho biết : $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$ $\quad \lg\beta = 3,03$

9.26. Ion Ni^{2+} tạo được phức chất với etylenđiamin, $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (viết tắt là En) theo các sơ đồ :

$$Ni^{2+} + En \rightleftharpoons Ni(En)^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 7,52$$

$$Ni^{2+} + 2En \rightleftharpoons Ni(En)_2^{2+} \qquad \lg\beta_2 = 13,84$$

$$Ni^{2+} + 3En \rightleftharpoons Ni(En)_3^{2+} \qquad \lg\beta_3 = 18,33$$

1. Tính hằng số phân li từng nấc của các phức chất.

2. Trộn $1mol$ En với $1,00ml$ dung dịch Ni^{2+} $0,010M$ và pha loãng thành 1 lit bằng bazơ loãng.

Hãy tính nồng độ các phức chất trong dung dịch (nếu coi rằng phức tạo thành chủ yếu là $Ni(En)_3^{2+}$ và không kể sự tạo phức hiđroxo của Ni^{2+}).

9.27. Ion Hg^{2+} tạo được các phức với ion I^-.

Tính nồng độ các ion trong dung dịch chứa Hg^{2+} $0,01M$, H^+ $1M$ và I^- $1M$. (Khi tính coi gần đúng $[I^-] \approx C_{I^-}$).

Cho $\quad Hg^{2+} + nI^- \rightleftharpoons HgI_n^{(n-2)-} \qquad \beta_n \ (n = 1 - 4)$

$\lg\beta_n = 12,87 \ ; \ 23,82 \ ; \ 27,60 \ ; \ 29,83.$

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ, HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

9.28. Viết đầy đủ và cân bằng các phương trình phản ứng dưới dạng phân tử và dưới dạng ion

1. $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + KI_3 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

2. $MnO(OH)_2 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$

9.29. Viết đầy đủ và cân bằng các phương trình phản ứng.

1. $Fe^{2+} + AuCl_4^- \rightarrow Fe^{3+} + Au + 4Cl^-$

2. $FeCuS_2 + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$

3. $Cu(NH_3)_4^{2+} + CN^- \rightarrow Cu(CN)_2^- + NH_3 + CNO^-$

9.30. Cho biết sức điện động của pin

$$\ominus \begin{matrix} H_2(Pt) \\ p_{H_2} = 1at \end{matrix} \left| \begin{matrix} H^+ \\ (H^+) \end{matrix} = 1 \right\| Ag^+ \ (Ag^+) = 1 \left| \ Ag \ \oplus \right.$$

là 0,795*V* (ở 25°C).

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin theo quy ước và phản ứng thực tế xảy ra khi pin hoạt động.

2. Cho biết thế điện cực tiêu chuẩn E^o của điện cực Ag.

3. Sức điện động của pin sẽ thay đổi ra sao nếu :

a) thêm NH_3 vào nửa phải của pin ;

b) thêm NaOH vào nửa trái của pin ;

c) thêm NaCl vào nửa phải của pin ;

d) thêm CH_3COONa vào nửa trái của pin.

9.31. Viết phương trình liên hệ giữa thế điện cực với nồng độ các chất đối với các nửa phản ứng sau :

1. $Cd + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-} + 2e$

2. $Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI \downarrow$

3. $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$

4. $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
3,000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

9.32. Dựa vào thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa – khử đã cho trong bảng 9.5 hãy dự đoán chiều phản ứng xảy ra trong các hệ sau đây :

1. $K_2Cr_2O_7 + FeCl_3 + H_2SO_4$
2. $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4$
3. $Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$
4. $K_2Cr_2O_7 + FeBr_3 + H_2SO_4$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng dự đoán sẽ xảy ra.

9.33. Viết phương trình phản ứng xảy ra và tính nồng độ các ion trong hỗn hợp gồm Fe^{3+} 0,010*M*, Fe^{2+} 0,010*M*, Sn^{2+} 0,015*M*, H^+ 1*M*.

9.34. 1. Ion MnO_4^- oxi hóa được Cl^- và Br^- (trong môi trường axit). Tính hằng số cân bằng của các phản ứng đó.

2. Có thể điều chỉnh pH để MnO_4^- chỉ oxi hóa một trong hai ion. Giải thích tại sao.

9.35. Từ thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp Ag^+/Ag ; Zn^{2+}/Zn ; và các hằng số bền của các phức chất $Zn(NH_3)_4^{2+}$ và $Ag(NH_3)_2^+$ hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng :

$$Zn + 2Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} + 2Ag$$

9.36. Cho sơ đồ pin :

$$Cd \mid Cd^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

và cho biết $E^o_{Cd^{2+}/Cd}$; $E^o_{Cu^{2+}/Cu}$ (xem bảng 9.5)

1. Viết phản ứng thực tế xảy ra khi pin hoạt động và tính sức điện động của pin nếu $[Cd^{2+}] = 0{,}010M$ và $[Cu^{2+}] = 0{,}0010M$.

2. Nếu thêm 1 *mol* NH_3 vào a) nửa phải của pin, b) nửa trái của pin và c) vào cả hai nửa pin thì sức điện động thay đổi ra sao ?

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

9.37. 1. Thiết lập biểu thức tích số tan đối với các trường hợp :

a) $ZnNH_4PO_4$; b) $Mg(OH)_2$; c) Ag_2CrO_4 ; d) $PbSO_4$.

2. Cho biết ảnh hưởng của HCl, của NaOH, NH_3, NH_4Cl đến độ tan trong các trường hợp đã nêu.

9.38. So sánh độ tan của a) $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$

b) MnS và $Mg(OH)_2$

c) Ag_2CrO_4 và AgCl

9.39. Tính độ tan của AgBr a) trong nước nguyên chất.

b) trong KBr 0,0010*M*.

c) trong $AgNO_3$ 0,0010*M*.

9.40. Tính a) pH của dung dịch bão hòa $Mg(OH)_2$,

b) độ tan của $Mg(OH)_2$ ở pH = 3,50.

9.41. Cho biết ảnh hưởng của pH đến độ tan của a) $BaSO_4$; b) AgCl ; c) CoS ; d) $BaCO_3$; e) $Pb_3(PO_4)_2$; g) $Al(OH)_3$.

9.42. Trộn 10*ml* dung dịch $Cu(NO_3)_2$ 0,010*M* với 10*ml* dung dịch H_2S 0,10*M* và HCl 1,0*M*. Có kết tủa CuS tách ra hay không ?

9.43. Tính pH bắt đầu xuất hiện kết tủa $Mg(OH)_2$ từ dung dịch $MgCl_2$ 0,010*M*.

9.44. Để làm kết tủa hoàn toàn Ag^+ (khi nồng độ ion Ag^+ còn lại trong dung dịch không quá $10^{-6}M$) cần phải cho bao nhiêu *ml* dung dịch HCl 0,030*M* vào 10*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,020*M*.

9.45. Muốn làm kết tủa hoàn toàn Fe^{2+} từ dung dịch $FeCl_2$ 0,0010*M* bằng cách cho H_2S đi qua dung dịch đến bão hòa cần thiết lập pH bằng bao nhiêu ? (nồng độ H_2S trong dung dịch bão hòa bằng 0,1*M*)

9.46. Hãy chọn thuốc thử để hòa tan các kết tủa

a) Ag_2CrO_4 ; b) $CdCO_3$; c) $Zn(OH)_2$; d) PbS ; e) $PbSO_4$.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 TRẦN TRUNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

9.47. Giải thích tạo sao MnS tan được trong HCl, CuS tan khó khăn trong HCl, tan dễ trong HNO_3 ; HgS tan khó khăn trong HCl và HNO_3 nhưng tan dễ trong hỗn hợp HCl + HNO_3. Viết các phương trình phản ứng, tính K.

9.48. 1. Thêm dần dung dịch NaF 0,10M vào dung dịch chứa Ba^{2+} 0,10M ; Ca^{2+} $1.10^{-3}M$; và Pb^{2+} 1,0M.

Hãy cho biết thứ tự xuất hiện các kết tủa BaF_2 ($K_s = 1,8.10^{-7}$) ; CaF_2 ($K_s = 1,5.10^{-10}$) và PbF_2 ($K_s = 7,1.10^{-7}$).

9.49. Hãy tính nồng độ các ion trong dung dịch bão hòa AgI và AgSCN.

9.50. Có thể dùng NH_4Cl để hòa tan được các kết tủa $Mg(OH)_2$; $Mn(OH)_2$ và $Cu(OH)_2$ hay không ? Nếu có hãy viết phương trình phản ứng và tính hằng số cân bằng.

9.51. Khi có mặt của không khí Ag có thể tan trong hỗn hợp NH_3 + NH_4^+. Hãy viết các quá trình xảy ra và tính hằng số cân bằng của phản ứng hòa tan.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

MỤC LỤC

		Trang
Lời nói đầu		3
Chương 8.	ĐẠI CƯƠNG VỀ LÍ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC	
§8–1.	Nhiệt động lực hóa học	5
§8–2.	Đại cương về động hóa học và xúc tác	30
§8–3.	Đại cương về điện hóa học	57
	Bài tập	77
Chương 9.	PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI	
§9–1.	Trạng thái các chất điện li trong dung dịch	86
§9–2.	Định luật bảo toàn nồng độ	90
§9–3.	Định luật tác dụng khối lượng	91
§9–4.	Đánh giá chiều hướng và mức độ xảy ra của các phản ứng trong dung dịch chất điện li	96
§9–5.	Phản ứng axit – bazơ	106
§9–6.	Phản ứng tạo phức	129
§9–7.	Phản ứng oxi hóa – khử.	144
§9–8.	Phản ứng tạo thành hợp chất ít tan	159
	Bài tập	177
Chương 10.	ĐẶC ĐIỂM VÀ TÊN GỌI HỢP CHẤT HỮU CƠ	
§10–1.	Đặc điểm và phân loại hợp chất hữu cơ	186
§10–2.	Các loại danh pháp hóa học. Danh pháp hiđrocacbon	189
§10–3.	Danh pháp các dẫn xuất của hiđrocacbon	200
§10–4.	Sơ lược về danh pháp các hợp chất dị vòng	212
	Bài tập	215
Chương 11.	CẤU TRÚC KHÔNG GIAN. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ	
§11–1.	Một số khái niệm mở đầu	217
§11–2.	Đồng phân hình học	223
§11–3.	Đồng phân quang học	231
§11–4.	Cấu dạng	240
§11–5.	Cấu trúc không gian của polime trùng hợp	249
	Bài tập	253

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Chương 12. QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT HỢP CHẤT HỮU CƠ

§12–1. Sơ lược về các kiểu liên kết trong hóa hữu cơ 255
§12–2. Hiệu ứng cấu trúc 261
§12–3. Quan hệ giữa cấu trúc và tính chất axit-bazơ 265
§12–4. Quan hệ giữa cấu trúc và một số tính chất vật lí thông thường 272
Bài tập 276

Chương 13. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHẢN ỨNG HỮU CƠ

§13–1. Phân loại phản ứng hữu cơ. Khái niệm về sự chuyển vị và sự oxi hóa – khử 279
§13–2. Các kiểu phân cắt liên kết cộng hóa trị của cacbon. Cacbocation, cacbanion và gốc tự do 283
§13–3. Tốc độ phản ứng và cơ chế phản ứng 286
Bài tập 292

Chương 14. PHẢN ỨNG CỦA HIĐROCACBON

§14–1. Phản ứng thế hiđro ở nguyên tử cacbon no 294
§14–2. Phản ứng thế hiđro ở nguyên tử cacbon thơm 300
§14–3. Phản ứng cộng vào liên kết kép của hiđrocacbon không no. 311
§14–4. Phản ứng trùng hợp và cấu trúc không gian của polime trùng hợp 321
§14–5. Phản ứng oxi hóa hiđrocacbon 328
§14–6. Nhận biết hiđrocacbon 335
Bài tập 339

Chương 15. PHẢN ỨNG CỦA CÁC DẪN XUẤT CỦA HIĐROCACBON

§15–1. Phản ứng của dẫn xuất halogen và hợp chất cơ – magie 343
§15–2. Phản ứng của ancol và phenol 350
§15–3. Phản ứng của ete và epoxit 359
§15–4. Phản ứng của anđehit và xeton 362
§15–5. Phản ứng của axit cacboxylic và dẫn xuất của chúng 372
§15–6. Phản ứng của một số hợp chất hữu cơ chứa nitơ 385
§15–7. Nhận biết một số dẫn xuất của hiđrocacbon 393
Bài tập 405
Phụ lục 1 : Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học (dạng ngắn) 410
Phụ lục 2 : Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học (dạng dài) 412

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 0310008 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI

Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập lần đầu :

NGUYỄN CẨM TÚ

Biên tập tái bản :

NGUYỄN THANH GIANG

Trình bày bìa :

MINH HIỀN

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHỌN LỌC CỦA HÓA HỌC - TẬP 2

Mã số: 8H466T3 - TTS

In 3.000 bản (42TK), khổ 14,3x20,3 cm tại Công ty In KHKT

101A Nguyễn Khuyến - Hà Nội

Số in: 279 - Số xuất bản: 1419/173 - 02

In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2003.